

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**

**DANIELA BIANCHI PONCE LEON DE LIMA**

**EFEITOS DA ENERGIA DE SOLDAGEM NA MICROESTRUTURA DO  
AÇO INOXIDÁVEL SUPERDUPLEX UNS S32750**

**CURITIBA  
2011**

**DANIELA BIANCHI PONCE LEON DE LIMA**

**EFEITOS DA ENERGIA DE SOLDAGEM NA MICROESTRUTURA DO  
AÇO INOXIDÁVEL SUPERDUPLEX UNS S32750**

**Tese de doutorado apresentada como  
requisito para obter o título de doutor  
em engenharia mecânica do Curso de  
Doutorado em Engenharia Mecânica da  
Universidade Federal do Paraná, na  
área de concentração Manufatura.**

**CURITIBA  
2011**

Lima, Daniela Bianchi Ponce Leon de  
Efeitos da energia de soldagem na microestrutura do aço inoxidável  
Superduplex UNS S32750 / Daniela Bianchi Ponce Leon de Lima.  
– Curitiba, 2011.  
138 f. : il.; graf, tab.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de  
Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.  
Orientador: Ramón Sigifredo Cortés Paredes

1. Aço inoxidável - Soldagem. I. Cortés Paredes, Ramón Sigifredo.  
II. Título.

CDD 671.52

## TERMO DE APROVAÇÃO

DANIELA BIANCHI PONCE LEON DE LIMA

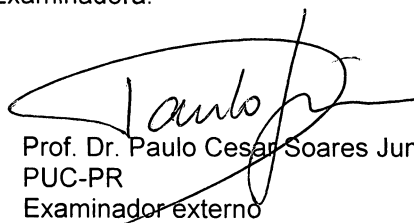
### EFEITOS DA ENERGIA DE SOLDAGEM NA MICROESTRUTURA DO AÇO INOXIDÁVEL SUPERDUPLEX UNS S32750

Tese aprovada como requisito parcial à obtenção de grau de Doutor em Engenharia Mecânica, área de concentração Manufatura, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná.

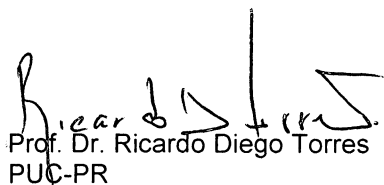
Banca Examinadora:



Prof. Dr. Sandro Campos Amico  
UFRGS  
Examinador externo



Prof. Dr. Paulo Cesar Soares Junior  
PUC-PR  
Examinador externo



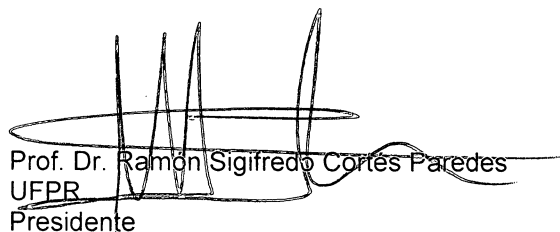
Prof. Dr. Ricardo Diego Torres  
PUC-PR  
Examinador externo



Profª. Drª. Ana Sofia Clímaco Monteiro D'Oliveira  
UFPR  
Examinadora interna



Prof. Dr. Sergio Luiz Henke  
UFPR  
Examinador externo



Prof. Dr. Ramón Sigifredo Cortés Paredes  
UFPR  
Presidente

Curitiba, 25 de agosto de 2011.

## **DEDICATÓRIA**

**À minha mãe, que sempre acreditou que eu conseguiria...**

## **AGRADECIMENTOS**

- Ao meu orientador, Prof. Ramón Sigifredo Cortés Paredes, pelo bom encaminhamento deste trabalho e apoio técnico e científico, tornando possível a realização deste trabalho.
- Ao Laboratório de Caracterização e Ensaio de Materiais – LACEM da Pontifícia Universidade Católica do Paraná, bem como aos professores e técnicos que atuam neste, pela realização dos ensaios metalográficos, dureza e impacto.
- Ao Laboratório de Soldagem da Pontifícia Universidade Católica do Paraná e aos professores e técnicos que atuam neste pela realização da soldagem dos corpos de prova.
- Ao Laboratório de Oficinas da Pontifícia Universidade Católica do Paraná e aos professores e técnicos que atuam neste, pela usinagem dos corpos de prova de impacto.
- Ao Laboratório de Eletroquímica do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná, bem como aos alunos e técnicos que nele atuam, pela realização dos ensaios eletroquímicos.
- Aos membros da banca, por oportunizarem a honra da presença no momento da defesa desta tese.
- Aos meus colegas de trabalho professores, funcionários administrativos, coordenadores de curso, coordenadoras pedagógicas e direção do Centro de Educação Profissional Irmão Mário Cristóvão – TECPUCPR pelo incentivo constante na concretização desta etapa tão importante de crescimento acadêmico e profissional.
- Ao meu amigo Márcio Brandani Tenório, por ser um profissional raro, de extrema responsabilidade e que esteve presente na minha trajetória acadêmica desde o dia em que realizou minha primeira matrícula na graduação em Engenharia Mecânica e agora me auxilia na conclusão desta tese de doutorado, sempre com a mesma dedicação.
- Aos meus filhos Paula, Flávia e Pedro, por me cobrarem pouco, por me amarem muito e me tornarem, hoje, a pessoa que sou.
- A todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

## RESUMO

Os aços inoxidáveis superduplex são ligas Fe-Cr-Ni-Mo que possuem uma microestrutura balanceada de austenita-ferrita. Neste trabalho, foram estudados os efeitos da soldagem de simples deposição com três diferentes níveis de energia de soldagem: 0,8; 1,3 e 3,4 kJ/mm. Foi realizada ciclagem térmica simulando condições de operação entre 200 e 400 °C. Após ensaios de impacto, de dureza, análise microestrutural e de corrosão, a resistência mecânica as esforços ensaiados não se mostra comprometida após soldagem, mesmo com a precipitação de ferrita delta e variação da quantidade de austenita e ferrita na ZTA. Com relação à dureza, esta propriedade é influenciada pela variação da energia de soldagem e com 1 e 5 ciclos térmicos. O aço inoxidável superduplex UNS S32750, em todas as condições de aporte térmico e ciclagens estudadas, demonstra ser menos tenaz na zona termicamente afetada. Na zona de fusão e na zona termicamente afetada, a formação de estruturas de solidificação variou em função dos parâmetros de soldagem adotados e a aplicação dos ciclos térmicos. Com relação à resistência à corrosão, os valores encontrados para potencial de corrosão, potencial de início de formação de pites e corrente de corrosão estão aquém dos valores para o metal de base.

**Palavras-chave:** Ciclos térmicos. Aços inoxidáveis. Corrosão

## **ABSTRACT**

The superduplex stainless steels are Cr-Fe-Ni-Mo alloys that exhibit a balanced austenitic-ferritic microstructure. The effect of a simple deposition during welding has been studied with three different welding energy levels. Thermal cycles were carried out in order to simulate working conditions between 200 and 400 °C. After impact and hardness tests, microstructural characterization and corrosion evaluation, it could be noticed that the mechanical resistance evaluated was not compromised after welding, even after delta ferrite precipitation and changes on the amount of austenite and ferrite percentage in the heat affected zone (HAZ). Regarding hardness, it changed with the variation of the welding energy and with 1 and 5 thermal cycles. In the fusion zone and heat affected zone, the solidification structures varied depending on the welding parameters used and the application of thermal cycles. With respect to corrosion resistance, the values found for corrosion potential, potential for early formation of corrosion pits and current value are below those for the base metal.

**Keywords:** Thermal cycle. Stainless steel. Corrosion



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>16</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>20</b>
2.1 TIPOS E CARACTERÍSTICAS DOS AÇOS INOXIDÁVEIS .....	20
2.1.1 Aços inoxidáveis austeníticos .....	21
2.1.2 Aços inoxidáveis superausteníticos .....	22
2.1.3 Aços inoxidáveis ferríticos .....	24
2.1.4 Aços inoxidáveis martensíticos .....	25
2.1.5 Aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação .....	26
2.1.6 Aços inoxidáveis duplex .....	27
2.1.7 Aços inoxidáveis superduplex .....	28
2.1.8 Metalurgia básica dos aços inoxidáveis .....	30
2.1.9 Efeito dos elementos de liga nas propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis .....	32
2.1.10 Efeito do tipo de estabilização nas propriedades mecânicas .....	33
2.2 AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX.....	37
2.2.1 Características .....	37
2.2.2 Precipitação de fases nos aços inoxidáveis duplex .....	39
2.2.3 Propriedades físicas.....	45
2.2.4 Propriedades mecânicas .....	46
2.2.5. Corrosão .....	51
2.2.5.1 Meios Corrosivos .....	51
2.2.5.2 Corrosão por pites.....	51
2.2.5.3 Resistência à corrosão dos aços inoxidáveis duplex.....	52
2.2.6 Soldagem dos aços inoxidáveis duplex e superduplex.....	56
2.2.7 Processo de soldagem TIG .....	68
<b>3 OBJETIVOS .....</b>	<b>75</b>
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>76</b>
4.1 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA SOLDADOS.....	76
4.1.1 Metal de Adição .....	77
4.1.2 Determinação do procedimento e parâmetros de soldagem .....	77
4.1.3 Preparação das amostras soldadas .....	78
4.2 CICLAGEM TÉRMICA .....	78
4.3 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL .....	80
4.3.1 Microscopia ótica .....	80
4.3.1.1 Preparação dos corpos de prova para metalografia .....	81
4.3.1.2 Metalografia quantitativa conforme norma ASTM E -112-96.....	81
4.4 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA .....	82
4.4.1 Componentes .....	82
4.4.2 Corrosão por pite e fresta do aço inoxidável superduplex UNSS32750 .....	83
4.4.3 Preparação de corpos de prova para caracterização eletroquímica .....	85
4.5 ENSAIOS MECÂNICOS .....	89
4.5.1 Ensaio de impacto .....	89
4.5.2 Ensaio de Microdureza .....	95
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>97</b>
5.1 ENSAIOS MECÂNICOS DE TENACIDADE E DUREZA .....	97
5.1.1 Medição da tenacidade na junta soldada .....	97
5.1.2 Medição da Microdureza .....	104
5.2. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL .....	108
5.3 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA – VARREDURA LINEAR DE POTENCIAIS .....	124

<b>6 CONCLUSÃO.....</b>	<b>133</b>
<b>7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>134</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>135</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Formação da camada passiva de óxido de cromo. [1] .....	20
Figura 2 - Aço inoxidável AISI 316 recozido a 1035° C. ....	22
Figura 3 - Aço inoxidável AISI 409 recozido por 1 hora a 870° C e resfriado ao ar.....	25
Figura 4 - Aço inoxidável martensítico AISI 440C, austenitizado por 1 hora a 1010° C, resfriado ao ar e revenido 2 horas a 230° C. Ataque: Reativo de Vilella (500x) [14]. .....	26
Figura 5 - Microestruturas dos aços inoxidáveis martensíticos AISI 630 em (a) e AISI 630UF em (b), reveladas pelo reativo de Villela. Aumento padrão de 400 vezes [16]. ....	27
Figura 6 - Aço inoxidável duplex AISI 312 recozido com ferrita (escura) e austenita (branca) Ataque: Solução aquosa HCl 10%-K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 1% [14] .....	28
Figura 7 - Seção isotérmica a 1300° C (a), 1200° C (b), 1100° C (c) e 1000° C (d) do ternário Fe-Cr-Ni [11] .....	31
Figura 8 - Seção isotérmica a 1100° C do ternário Fe-Cr-Ni, mostrando as “tie-lines” no campo $\alpha/\gamma$ . O ponto A representa a composição (em cromo e níquel equivalentes) do aço SAF2507 [11] .....	32
Figura 9 – Aços inox da série 300 (basicamente austeníticos) [ACESITA] [8] .....	34
Figura 10 – Aços inox da série 400 (ferríticos e martensíticos) [ACESITA]. ....	35
Figura 11 – (a) Estrutura cristalina da fase $\sigma$ na composição ordenada. Nas ligas Fe-Cr, A corresponde ao Cr e B ao Fe; (b) Representação esquemática de um dos sítios tetraédricos presentes [22]. ....	38
Figura 12 – Representação das fases presentes em um aço inoxidável duplex que afetam o comportamento à corrosão [15][23] .....	40
Figura 13 – Modelo de nucleação e crescimento da fase sigma durante a transformação eutetóide (ferrita em sigma + austenita) em um aço inoxidável duplex [23]. ....	41
Figura 14 – Precipitados grosseiros da fase sigma numa chapa de aço superduplex após 10 minutos a 1000°C [23][24]. ....	41
Figura 15 – Micrografia da austenita secundária no metal de solda de uma liga superduplex (1000x). Ataque eletrolítico: ácido sulfúrico[23][24].....	43
Figura 16 – Micrografia (MEV) mostrando austenita secundária e fase sigma eutetóide. Aço UNS S32750 após 72 h a 700°C [23][24].....	44
Figura 17 – Aspectos da fratura do aço inox duplex UNS S31803 após longo tempo de exposição a 475°C. Microscopia eletrônica de varredura.....	45
Figura 18 - Curva tensão x deformação verdadeira de uma liga duplex (50%-60% em peso de ferrita) comparada às curva de material ferrítico e austenítico [29]. ....	47
Figura 19 - Comparação do limite de escoamento em dependência da temperatura para aços inoxidáveis duplex contendo 50 a 60% em peso de ferrita, com aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos [29].....	48
Figura 20 - Dependência do limite de escoamento de aços inoxidáveis duplex com relação à porcentagem em volume de ferrita [29].....	48
Figura 21 - Dependência do limite de resistência dos aços inoxidáveis duplex com relação à porcentagem em volume de ferrita [29].....	49
Figura 22 - Dependência da energia de impacto de aços inoxidáveis duplex em relação à porcentagem em volume de ferrita [29].....	49
Figura 23 - Temperatura crítica de pite (CPT) e temperatura de corrosão em frestas (CCT) – dada em °C - em 6% FeCl <sub>3</sub> (similar ao ensaio ASTM G48) [40]. ....	53
Figura 24 - Esquema de curva de polarização típica de aços inoxidáveis em meio ácido. E*: potencial de corrosão. Epp: potencial de início da passivação. Etrans: potencial de início da região anódica transpassiva [42] .....	54

Figura 25 - Modelo de película passiva e repassivação [6].....	55
Figura 26- Quebra da película passiva pela ação de íons cloreto [6] .....	55
Figura 27- Esquema de curva de polarização cíclica de um aço inoxidável em solução contendo íons cloreto. E*: potencial de corrosão. Eprot1 e 2: potencial de proteção. .....	56
Figura 28 - Ciclos térmicos de soldagem experimentados por diferentes pontos da junta soldada [45].....	58
Figura 29 - Repartição térmica de uma junta soldada [45]. .....	58
Figura 30 - Exemplos dos ciclos térmicos experimentados por um ponto da ZTA perto da raiz de uma solda multipasse topo-a-topo [45]. .....	59
Figura 31 - Diagrama esquemático que define as diferentes zonas da junta soldada de acordo com a repartição térmica para um aço inoxidável duplex [45]. .....	60
Figura 32 - Diagrama pseudobinário Fe-Cr-Ni com 70% Fe - Temperatura em °C [1].....	61
Figura 33 - Esquemas de estruturas de solidificação de aços inoxidáveis [46][47]. .....	62
Figura 34 – Diagrama de Schaeffler [8]. .....	64
Figura 35 – Diagrama de Delong [8]. .....	64
Figura 36 - Ciclo térmico na ZAC para temperatura acima da solvus na ferrita [48]. .....	66
Figura 37 – Ponta da tocha do processo de soldagem TIG [50]. .....	68
Figura 38 – Preparação da junta para soldagem de aço inoxidável [28]. .....	70
Figura 39 - (a) Potência específica dos processos de soldagem TIG e MIG(1) e oxigás (2) e (b) Relação com a extensão da zona afetada pelo calor [27]. .....	74
Figura 40 - Representação de 1 ciclo térmico. ....	79
Figura 41 – Ciclagem Térmica. ....	80
Figura 42 – Representação esquemática do sistema de ensaio potenciostático – (a) Célula eletroquímica com os eletrodos de trabalho, de referência e o contra eletrodo; (b) Detalhe da reação eletroquímica que permite a realização do ensaio e visualização da conexão com o potenciostato [55]. ....	82
Figura 43– (a) Eletrodo de referência de Ag-AgCl e (b) Contra eletrodo de Platina.....	84
Figura 44 – Posto de trabalho contendo potenciostato, desktop e célula eletroquímica montada com os 3 eletrodos (eletrodo de referência, contra eletrodo e eletrodo de trabalho). .....	84
Figura 45 – Representação esquemática da montagem do eletrodo de referência para os ensaio de corrosão [Gomes, R]. ....	85
Figura 46 – Amostra com fio de cobre anexado por pressão de parafuso sem cabeça. ....	86
Figura 47 – (a) Borrachas cortadas com 22 mm de diâmetro; (b) Borrachas e tubo de vidro; (c) Disco de borracha com fio de cobre passando por furo em seu centro e (d) Amostra e fio de cobre já posicionados dentro do tubo de vidro. ....	87
Figura 48 – (a) Amostra centrada centro do tubo de vidro; (b) Fita isolante fixada no tubo de vidro; (c) Preenchimento com Araldite® na região delimitada pela fita isolante e sobre a amostra metálica e (d) Tubo de vidro com Araldite® já solidificada sobre a amostra metálica. ....	88
Figura 49 – Amostra com a superfície preparada (eletrodo de trabalho). .....	89
Figura 50 – Corpos de prova Charpy com 3 tipos de entalhes diferentes [59]. ....	90
Figura 51 – Corpos de Prova Izod [59]. ....	90
Figura 52 – (a) Posição do golpe no ensaio Charpy e (b) posição do golpe no ensaio Izod [59]. .....	91
Figura 59 – (a) Representação esquemática da região da amostra de onde foram retirados os corpos de prova para ensaio de impacto; (b) Corpos de prova de impacto e suas diferentes regiões de entalhe; (c) Dimensões dos corpos de prova de impacto [Gomes, R]. .....	92

Figura 54– Imagens dos corpos de prova para o ensaio de impacto – (a) CPs soldados com parâmetro de soldagem 1 e entalhes no cordão, na ZTA e no metal de base; (b) CPs soldados com parâmetro de soldagem 2 e entalhes no cordão, na ZTA e no metal de base e (c) CPS soldados com parâmetro de soldagem 3 e entalhes no cordão, na ZTA e no metal de base. ....	94
Figura 55 – Pêndulo utilizado para os ensaios de impacto Charpy e Izod. ....	95
Figura 56 – Representação esquemática do local de medição da microdureza nas amostras de aço inoxidável superduplex submetidas aos aportes térmicos 0,8; 1,3 e 3,4 kJ/mm. ....	96
Figura 57 - Energia absorvida durante o impacto nos corpos de prova com entalhe ..... no metal de adição (cordão de solda), submetidos aos 3 parâmetros de soldagens e diferentes a ciclos térmicos. ....	97
Figura 58 - Energia absorvida durante o impacto nos corpos de prova com entalhe na ZTA, submetidos aos 3 parâmetros de soldagens e considerando amostras não submetidas a ciclos térmicos, submetidas a 1 ciclo térmico e submetidas a 5 ciclos térmicos. ....	100
Figura 59 - Energia absorvida durante o impacto nos corpos de prova com entalhe no metal de base, submetidos aos 3 parâmetros de soldagens e considerando amostras submetidas a diferentes ciclos térmicos. ....	102
Figura 60 – Variação da dureza em relação à linha de fusão para amostras soldadas com aporte térmico 0,8 kJ/mm. ....	105
Figura 61 – Variação da dureza em relação à linha de fusão para amostras soldadas com aporte térmico 1,3 kJ/mm. ....	106
Figura 62 – Microestrutura do metal de solda da junta soldada sem submissão a ciclos térmicos e aporte térmico 1,3 kJ/mm. ....	107
Figura 63 – Variação da dureza em relação à linha de fusão para amostras soldadas com aporte térmico 3,4 kJ/mm. ....	107
Figura 64 – Microestruturas do AISD UNS S32750, da amostra soldada com os parâmetros de soldagem 1[0,8 kJ/mm], sem submissão a ciclos térmicos Metal de base; (b) Interface cordão/ZTA; (c) ZF. Ataque: Behara II e ampliação de (500x).....	110
Figura 65 – Microestruturas do AISD UNS S32750, da amostra soldada com os parâmetros de soldagem 1[0,8 kJ/mm], submetida a 1 ciclo térmico entre 200 e 400°C. (a) Metal de base; (b) Interface cordão/ZTA; (c) ZF. Ataque: Behara II e ampliação de (500x). ....	111
Figura 66 – Microestruturas do AISD UNS S32750, da amostra soldada com os parâmetros de soldagem 1[0,8 kJ/mm], submetida a 5 ciclos térmicos entre 200 e 400°C. (a) Metal de base; (b) Interface cordão/ZTA; (c) ZF. Ataque: Behara II e ampliação de (500x). ....	112
Figura 67 – Microestruturas do AISD UNS S32750, da amostra soldada com os parâmetros de soldagem 2 [1,3 kJ/mm], sem submissão a ciclos térmicos. ....	115
Figura 68 – Microestruturas do AISD UNS S32750, da amostra soldada com os parâmetros de soldagem 2 [1,3 kJ/mm], submetida a 1 ciclo térmico entre 200 e 400°C. (a) Metal de base; (b) Interface cordão/ZTA; (c) ZF. Ataque: Behara II e ampliação de (500x). ....	116
Figura 69 – Microestruturas do AISD UNS S32750, da amostra soldada com os parâmetros de soldagem 2 [1,3 kJ/mm], submetida a 5 ciclos térmicos entre 200 e 400°C. (a) Metal de base; (b) Interface cordão/ZTA; (c) ZF. Ataque: Behara II e ampliação de (500x). ....	117
Figura 70 – Microestruturas do AISD UNS S32750, da amostra soldada com os parâmetros de soldagem 3 [3,4 kJ/mm], sem submissão a ciclos térmicos. (a) Metal de base; (b) Interface cordão/ZTA; (c) ZF. Ataque: Behara II e ampliação de (500x). ....	120

Figura 83 – Microestruturas do AISD UNS S32750, da amostra soldada com os parâmetros de soldagem 3 [3,4 kJ/mm], submetida a 1 ciclo térmico entre 200 e 400°C. ....	121
Figura 72 – Microestruturas do AISD UNS S32750, da amostra soldada com os parâmetros de soldagem 3 [3,4 kJ/mm], submetida a 5 ciclos térmicos entre 200 e 400°C. ....	122
Figura 73 – Curvas de polarização das amostras soldadas após ensaio de corrosão: (a) Não cicladas; (b) Cicladas 1 vez e (c) Cicladas 5 vezes.....	125
Figura 74 – Comparação entre o Potencial de Corrosão ( $E^*$ ) dos corpos de prova soldados com os 3 parâmetros de soldagem não ciclados e o metal de base UNS S32750. ....	126
Figura 75 – Comparação entre o Potencial de formação de pite ( $E_{pite}$ ) dos corpos de prova soldados com os 3 parâmetros de soldagem não ciclados e o metal de base UNS S32750. ....	126
Figura 76 - Comparação de $I_p$ (corrente de formação de pites) entre as amostras soldadas com os parâmetros de soldagem 1, 2 e 3 não submetidas a ciclos térmicos e o metal de base (aço UNS S32750). ....	127
Figura 77 – Comparação entre o Potencial de Corrosão ( $E^*$ ) dos corpos de prova soldados com os 3 parâmetros de soldagem ciclados 1 vez e o metal de base UNS S32750. ....	128
Figura 78 – Comparação entre o Potencial de formação de pite ( $E_{pite}$ ) dos corpos de prova soldados com os 3 parâmetros de soldagem ciclados 1 vez e o metal de base UNS S32750. ....	128
Figura 79 - Comparação de $I_p$ (corrente de formação de pites) entre as amostras soldadas com os parâmetros de soldagem 1, 2 e 3 submetidas a 1 ciclo térmico e o metal de base (aço UNS S32750). ....	129
Figura 80 – Comparação entre o Potencial de Corrosão ( $E^*$ ) dos corpos de prova soldados com os 3 parâmetros de soldagem ciclados 5 vezes e o metal de base UNS S32750. ....	130
Figura 81 – Comparação entre o Potencial de formação de pite ( $E_{pite}$ ) dos corpos de prova soldados com os 3 parâmetros de soldagem ciclados 5 vezes e o metal de base UNS S32750. ....	130
Figura 82 - Comparação de $I_p$ (corrente de formação de pites) entre as amostras soldadas com os parâmetros de soldagem 1, 2 e 3 submetidas a 5 ciclos térmicos e o metal de base (aço UNS S32750). ....	131

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química do aço inoxidável superaustenítico AISI 904 L [10].	23
Tabela 2 - Composição química dos AID mais comuns, em destaque, os AISD [5]	29
Tabela 3 - Influência dos elementos de liga nas propriedades e estabilização dos aços inoxidáveis duplex [19]	36
Tabela 4 - Propriedades físicas de alguns aços inoxidáveis, ressaltando-se o AISD [12].	46
Tabela 5 - Propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis duplex mais comuns à temperatura ambiente [1].	50
Tabela 6 - Valores típicos de propriedades mecânicas de alguns aços inoxidáveis austeníticos, ferríticos, duplex e superduplex [18]	51
Tabela 7 - Características dos gases de proteção utilizados no processo TIG [51].	69
Tabela 8 - Composição química de arames e varetas de algumas classes de aço inoxidável conforme a AWS A5.9-93 [52].	71
Tabela 9 - Propriedades mecânicas do metal de solda para aços ao cromo e Cr-Ni [52]	72
Tabela 10 – Composição química (% massa) da liga em estudo [SANDVIK DO BRASIL].	76
Tabela 11 – Propriedades mecânicas típicas do aço UNS S32750 à temperatura ambiente [SANDVIK DO BRASIL]	76
Tabela 12– Composição química (% em massa) do material em estudo e do eletrodo utilizado.	76
Tabela 13 – Composição química do metal de adição ER308 [53].	77
Tabela 14 – Parâmetros de soldagem para os aportes térmicos de 0,8, 1,3 e 3,4 kJ/mm.	78
Tabela 15 – Representação do número de amostras submetidas e não submetidas a ciclos térmicos.	78
Tabela 16 – Preparação e Ciclagem Térmica das amostras soldadas.	80
Tabela 17 – Descrição dos corpos de prova para ensaio de impacto.	93
Tabela 18 – Proporção em área de ferrita e austenita e granulometria no metal de base do aço inoxidável superduplex UNS S32750 submetido a diferentes ciclos térmicos entre 200 e 400 °C.	108
Tabela 19 – Proporção em área de ferrita e austenita e granulometria na ZTA do aço inoxidável superduplex UNS S 32750 soldado com aporte térmico 0,8 kJ/mm, sem submissão a ciclos térmicos e submetido a 1 e 5 ciclos térmicos entre 200 e 400° C e metal de base não submetido a ciclos térmicos.	113
Tabela 20 – Proporção em área de ferrita e austenita e granulometria na ZTA do aço inoxidável superduplex UNS S 32750 soldado com aporte térmico 1,3 kJ/mm, submetido a diferentes ciclos térmicos entre 200 e 400 °C e metal de base não submetido a ciclos térmicos.	118
Tabela 24 – Proporção em área de ferrita e austenita e granulometria na ZTA do aço inoxidável superduplex UNS S 32750 soldado com aporte térmico 3,4 kJ/mm, submetido a diferentes ciclos térmicos entre 200 e 400° C e metal de base não submetido a ciclos térmicos.	123
Tabela 22 - Valores de E*, Epite e Ip para o aço UNS S3275 [60].	125

## LISTA DE ABREVIATURAS

Ag	Prata
AgCl	Cloreto de Prata
AID	Aços inoxidáveis duplex
AISD	Aços inoxidáveis superduplex
ASME	American Society of Mechanical Engineers
C	Carbono
CCC	Cúbica de corpo centrado
CCT	Temperatura de corrosão em frestas
Cl <sup>-</sup>	Íon cloreto
CPS	Corpos de prova
CPT	Temperatura crítica de corrosão por pite
Cr	Cromo
Cr <sub>eq</sub>	Cromo equivalente
Cu	Cobre
EBI	Extra baixo intersticiais
Fe	Ferro
Hg <sup>2+</sup>	Íon de Mercúrio
Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Cloreto de Mercúrio
J	Joules
KCl	Cloreto de Potássio
Mn	Manganês
Mo	Molibdênio
MT	Metal de base
N	Nitrogênio
NaCl	Cloreto de Sódio
Nb	Nióbio



Ni	Níquel
Ni <sub>eq</sub>	Níquel equivalente
P	Fósforo
PBN	Produto nacional bruto
PREN	Predict Resistance Equivalent Number
S	Enxofre
Si	Silício
SI	Sistema internacional de unidades
Ta	Tântalo
TCC	Tetragonal de corpo centrado
Ti	Titânio
TIG	Tungsten inert gas
V	Vanádio
ZF	Zona fundida
ZTA	Zona termicamente afetada
$\alpha$	Fase Alfa, ferrita alfa
$\gamma$	Gama
$\delta$	Delta, ferrita delta
$\eta$	Fase Laves
$\sigma$	Fase Sigma
$\chi$	Fase Chi

## 1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis duplex (AID) surgiram na década de 30 e adquiriram certa importância comercial na década de 40. Dessa data até os nossos dias, certos tipos de aços inoxidáveis têm sofrido inúmeras modificações que vão desde a sua composição, até as tecnologias usadas na sua fabricação. Os AID modernos possuem uma excelente resistência à corrosão e boas propriedades mecânicas, combinação que tem impulsionado o seu uso cada vez maior em ambientes altamente agressivos. Com o interesse de melhorar a resistência à corrosão, as ligas mais recentemente introduzidas no mercado, chamadas de aços inoxidáveis superduplex (AISD) possuem uma maior quantidade de elementos de liga.

Na década de 70 foram introduzidos os AISD, destacando-se o controle do nitrogênio para obtenção de uma maior resistência à corrosão por pite. Esta é medida pelo índice equivalente de resistência ao pite ou predict resistance equivalente number (PREN), que, nestes aços, tem valor maior que 40. A maior quantidade dos elementos de liga os torna mais susceptíveis à precipitação de fases intermetálicas, requerendo-se um maior cuidado durante o processamento desses aços.

Uma grande parcela das aplicações dos AID está em equipamentos para a indústria de base, cuja fabricação envolve operações de soldagem. Se esta não for executada com os devidos cuidados, as vantagens dos AID sobre os aços inoxidáveis convencionais podem ser perdidas. Portanto, uma grande importância tem sido dada a este tema pela comunidade científica e pelos produtores destes aços. Os AID modernos têm sido desenvolvidos pensando-se principalmente na boa resistência à corrosão generalizada das estruturas austeníticas e a excelente resistência à corrosão sob tensão das estruturas ferríticas, aliadas à sua soldabilidade.

Durante o processo de soldagem, a junta soldada experimenta ciclos térmicos diferentes, permanecendo em intervalos de temperatura nos quais podem precipitar nitretos de cromo, carbonetos e fases indesejáveis nos AID modificando suas propriedades mecânicas. Essas fases podem ser intermetálicas como a sigma, nitretos de cromo e alguns tipos de carbonetos. Em geral, são formações ricas em cromo e molibdênio que criam ao seu redor uma zona empobrecida desses elementos, afetando a resistência à corrosão e as propriedades mecânicas dos AID.

Quando a soldagem é realizada com passes múltiplos, a probabilidade de existência dessas fases aumenta porque elas podem ser formadas durante o primeiro passe e crescer ou

formar novas fases nos passes subsequentes. É possível também que, em condições de serviço, a temperaturas elevadas, maiores de 400°C, ocorra a formação de fases críticas.

Os fenômenos de corrosão de metais envolvem uma grande variedade de mecanismos que, no entanto, podem ser reunidos em quatro grupos: corrosão em meios aquosos (90%), corrosão a quente (8%), corrosão em meios orgânicos (1,8%) e corrosão por meios líquidos (0,2%). A corrosão em meios aquosos é mais comum porque a maioria dos fenômenos de corrosão ocorre no meio ambiente, no qual a água é o principal solvente. A própria corrosão atmosférica, que tem grande incidência, ocorre pela condensação da umidade na superfície do metal.

A corrosão em meios aquosos e a quente são caracterizadas por processos essencialmente eletroquímicos. Uma reação é considerada eletroquímica se ela estiver associada a uma passagem de corrente elétrica através de uma distância finita, maior do que a distância Inter atômica. Esta passagem de corrente envolve o movimento de partículas carregadas: íons, elétrons ou ambos. Dessa forma, na maioria das reações que se manifestam em presença de uma superfície metálica, ocorre uma passagem de corrente através do metal e a reação é eletroquímica em sua natureza. Como na corrosão de um metal a superfície metálica está sempre presente, as reações básicas responsáveis pela corrosão são eletroquímicas.

Na maioria das reações eletroquímicas, os íons se movimentam através de eletrólito líquido, normalmente aquoso. No entanto, em reações de oxidação (por exemplo, reação à temperatura elevada entre um metal e o oxigênio atmosférico) não se tem eletrólito líquido e o movimento de íons ocorre através da película de óxido metálico que se forma na superfície do metal. Este óxido funciona como um eletrólito sólido e garante a natureza eletroquímica da reação.

A resistência à corrosão por pite nos AID é função da composição química. A presença de elementos de liga como cromo, molibdênio e nitrogênio favorecem a resistência à corrosão por pite dos AID, de modo que quanto maior o teor dessas substâncias, maior a resistência à corrosão do aço.

A influência do processo de soldagem a arco elétrico com TIG na microestrutura e na dureza do metal de base foi investigada adotando-se as seguintes estratégias: caracterização do metal de base e caracterização da influência do aporte térmico sobre a microestrutura e dureza do metal de base.

Os corpos de prova soldados foram submetidos a três aportes térmicos diferentes: 0,8 1,3 e 3,4 kJ/mm. Foram preparados corpos de prova tanto do metal de base como as juntas soldadas com simples depósito. Para revelar a microestrutura foi utilizado a solução de Behara modificada para melhor caracterização das fases ferrítica e ausenítica. As características mecânicas do material nas condições “como recebido” e “após soldagem” foram determinadas por ensaios de microdureza Vickers.

Para a análise da cinética de precipitação da fase sigma foram produzidas nove séries de amostras. Três séries não receberam ciclagem térmica, outras três receberam uma ciclagem térmica entre 200 e 400°C (esta temperatura foi escolhida pois simula as condições severas de trabalho dos aços em operações da coluna de destilação em meio de óleo pesado) e três séries receberam cinco ciclagens térmicas. Em cada série foram incluídas 4 amostras. Quatro delas soldadas com aporte térmico de 0,8 kJ/mm, quatro delas soldadas com aporte térmico de 1,3 kJ/mm e quatro delas soldadas com aporte térmico de 3,4 kJ/mm.

Os corpos de prova, depois de identificados foram lixados com partículas de granulações #220, #320, #500, #800 e #1000 para em seguida serem polidos utilizando-se pasta de diamante de 3 µm. O ataque químico utilizado foi o Behara modificado Todas as amostras preparadas metalograficamente foram observadas num microscópio ótico, identificando as regiões que contém fase sigma.

Para a realização dos ensaios de impacto Charpy foram preparados 9 corpos de prova e para o ensaio de impacto Izod foram preparados 18 corpos de prova. Os entalhes dos corpos de prova foram localizados em 3 posições: em 9 deles, o entalhe foi orientado no metal de base, em outros 9, foi orientado no metal de adição e em 9 deles, foi orientado na ZTA. Utilizou-se para o ensaio o martelo pendular e todos os corpos de prova foram ensaiados à temperatura ambiente. O ensaio de impacto tem o objetivo de verificar a resistência ao impacto do aço inoxidável UNS S32750 soldado sob diferentes parâmetros de soldagem associados a diferentes condições de solicitações térmicas.

Para a realização dos ensaios de corrosão foram preparados 12 corpos de prova. Estes corpos de prova foram divididos em 3 séries com 4 corpos de prova cada. Cada série foi composta por corpos de prova soldados com um dos aportes térmicos utilizados na pesquisa (0,8, 1,3 e 3,4 kJ/mm). Dos 4 corpos de prova de cada série, 2 não foram ciclados termicamente, 1 foi ciclado uma vez entre 200 e 400°C e 1 foi ciclado 5 vezes na mesma temperatura. Depois de lixados com partículas de granulações #220, #320, #500, #800 e #1000 e polidos utilizando-se pasta de diamante de 3 µm, os corpos de prova foram preparados para ensaio de polarização cíclica, realizado com o auxílio de potenciostato

/galvanostato. Foi utilizado um eletrodo de Ag-AgCl como eletrodo de referência e como contra eletrodo, chapa de platina com área exposta de pelo menos três vezes a do eletrodo de trabalho, constituído pelas amostras polidas. As amostras foram imersas em solução de NaCl 3,0% de concentração. Iniciou-se o ensaio com velocidade de varredura de 20 mV/s. O ensaio de corrosão tem o objetivo de verificar a resistência à corrosão do aço inoxidável UNS S32750 soldado sob diferentes parâmetros de soldagem associados a diferentes condições de solicitações térmicas.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta revisão bibliográfica trata da classificação dos aços inoxidáveis duplex e superduplex. Serão citados alguns aspectos relacionados à composição química e da microestrutura que afetam as propriedades mecânicas destes aços. Posteriormente serão citadas as variáveis que afetam a soldabilidade e a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis duplex e superduplex e apresentadas características da liga superduplex UNS S32750, que são o motivo principal de estudo desta tese de doutorado.

### 2.1 TIPOS E CARACTERÍSTICAS DOS AÇOS INOXIDÁVEIS

Os aços inoxidáveis são ligas ferrosas que contêm cromo, comumente, níquel, e em vários casos, outros elementos de liga. O cromo é o principal responsável pela resistência à corrosão destes aços. Este elemento é um metal menos nobre que o ferro nas séries eletroquímicas, isto é, o cromo, em princípio é menos resistente à corrosão do que o ferro. Entretanto, em contato com o ar atmosférico ou outro ambiente oxidante, existe a tendência de se formar rapidamente uma camada de óxido de cromo na superfície destas ligas, altamente estável, homogêneo e resistente a muitos meios corrosivos, conforme é observado na Figura 1.



Figura 1 – Formação da camada passiva de óxido de cromo. [1]

Apesar de aços com apenas 5% de cromo já serem mais resistentes à corrosão do que os aços comuns, convencionalmente, a definição de “aços inoxidáveis” é reservada para ligas

Fe-Cr ou Fe-Cr-Ni contendo pelo menos 10 a 12% de Cr. Esta concentração corresponde ao mínimo que é geralmente considerado como necessário para garantir uma superfície passivada (óxido de cromo) e resiste à corrosão atmosférica razoável. [2]

A resistência à corrosão que caracteriza as ligas Fe-Cr à temperatura ambiente, é também observada a altas temperaturas. O níquel desempenha um papel importante na resistência à fluência. Este elemento tende a alterar a estrutura cristalina do material que passa a ser austenítica (CFC), alterando algumas das propriedades mecânicas. [1]

Além dos principais elementos Fe, Cr e Ni, os aços inoxidáveis têm em menor quantidade outros elementos, tais como: Carbono, Silício, Manganês, Molibdênio e Nitrogênio, além disso, como resultante dos materiais utilizados na fabricação do aço ou adicionados para facilitar a sua fabricação. Existem elementos indesejáveis que podem ser citados como: oxigênio (em teor elevado), fósforo e enxofre. [3][4]. Durante o trabalho a quente, a microestrutura de um aço inoxidável dependerá do balanço da capacidade de seus diversos componentes em estabilizar a austenita ou a ferrita ou ambas na microestrutura até a temperatura ambiente. [1]

#### 2.1.1 Aços inoxidáveis austeníticos

São ligas principalmente de Fe-Cr-Ni. Apresentam estrutura austenítica, não sendo endurecíveis por tratamento térmico. São entre os aços inoxidáveis, os materiais de melhor soldabilidade e resistência à corrosão. À temperatura ambiente apresentam um baixo limite de escoamento, alto limite de resistência e alta ductilidade. [1][5][6]

Têm estrutura cúbica de faces centradas (CFC), contendo altos teores de estabilizadores da fase austenita: Níquel, Manganês, Cobre, Carbono e Nitrogênio. Sua composição de Cromo e Níquel varia entre 16 a 26 % e 6 a 22 %, respectivamente. A liga AISI 304 destes aços foi a mais produzida nos Estados Unidos por vários anos, excedendo a soma dos aços ferríticos e martensíticos produzidos.

As composições dos aços inoxidáveis austeníticos são balanceadas para minimizar a formação de ferrita delta ( $\delta$ ). A presença desta fase dificulta o trabalho a quente e diminui na resistência à corrosão por pite. A exposição da fase ferrita delta a elevadas temperaturas em certo tempo leva à formação da fase sigma, que é dura e frágil, reduzindo, assim, a ductilidade, tenacidade, resistência à corrosão em frestas e resistência à corrosão por pite [7].

Os aços austeníticos têm o campo de equilíbrio de fase austenita estendido até a temperatura ambiente. Comparados aos aços ferríticos e martensíticos são os aços produzidos

em maiores quantidades, não são magnéticos e, devido aos elevados teores de Cromo e às adições de Níquel, são frequentemente considerados os mais resistentes à corrosão. [8]

No caso do processo de refino do petróleo, são utilizados os aços inoxidáveis austeníticos como proteção por barreira (tipo lining) de estruturas de aços ao carbono cromo, quando expostos a meios ácidos, principalmente H<sub>2</sub>S, a elevada temperatura (220 até 400 °C). No entanto, quando se soldam aços inoxidáveis austeníticos com os aços ao carbono cromo, a região de união do aço inoxidável com o aço carbono fica fragilizada pela precipitação de carboneto de cromo e quando em condições de serviço a quente as uniões soldadas ficam fortemente solicitadas e fragilizando-se até trincar.

O problema da fragilização de uniões soldadas dos aços ao carbono-cromo com os aços inoxidáveis austeníticos, principalmente ocorrem pela diferença de condutividade térmica de ambos os aços, o que produz solicitações muito elevadas à união soldada. A Figura 2 representa a microestrutura típica de um aço inoxidável austenítico.



Figura 2 - Aço inoxidável AISI 316 recozido a 1035° C.  
Ataque: H<sub>2</sub>O-HCl-HNO<sub>3</sub> (100x) [9]

### 2.1.2 Aços inoxidáveis superausteníticos

Caracterizam-se por seu alto teor de níquel, sendo uma liga Fe-Cr-Ni, apresentando estrutura austenítica à temperatura ambiente. Entre a família de austeníticos, pode-se encontrar o superaustenítico AISI 904 L. Na Tabela 1, encontra-se a composição química para estes aços.



Tabela 1 – Composição química do aço inoxidável superaustenítico AISI 904 L [10].

<b>Elemento Químico</b>	<b>Teor (%)</b>
Carbono (max.)	0,02
Cromo	19,0 – 22,0
Níquel	24,0 – 27,0
Molibdênio	4,0 – 4,8
Cobre	1,0 – 2,0
Manganês (max.)	2,0
Silício (max.)	0,5
Fósforo (max.)	0,03
Enxofre (max.)	0,01

Estes aços foram introduzidos recentemente na indústria. A tecnologia para seu uso nos processos de soldagem e conformação já é conhecida. Como resultado destes processos, estes materiais “sensibilizam” na zona adjacente ao cordão de solda e na área deformada, mantendo suas propriedades anticorrosivas em meios muito agressivos. Quando utilizados em meios ácidos, se observa que na região “sensibilizada” há um intenso ataque intergranular que chega a perfurar o aço.

A razão desta “sensibilização” está no teor de carbono, que, ao ser aquecido, precipita em carbonetos de cromo, que migram aos contornos de grão, ocasionando uma estrutura cristalina pobre em cromo, pois o precipitado que se forma é do tipo CCr, cujos precipitados contém um peso em cromo de 94,3%. Dentro de toda gama de aços que se oferecem hoje em dia no mercado, encontra-se o aço inoxidável AISI 904 L, que tem características mecânicas, físicas e químicas particulares que o fazem único. Possui uma estrutura superaustenítica com baixo teor de carbono e alta porcentagem Ni-Cr, com a matriz melhorada com Mo e Cu. Utiliza-se o AISI 904 L principalmente em lugares onde se tem a presença de ácido sulfúrico, fosfórico e/ou clorídrico, onde outros aços não têm apresentado resultados satisfatórios [10].

### 2.1.3 Aços inoxidáveis ferríticos

Os elementos de liga comumente encontrados nos aços inoxidáveis são considerados estabilizadores da fase austenítica ou estabilizadores da fase ferrítica. A porcentagem relativa destes elementos é convenientemente expressada em termos de níquel equivalente (estabilizador de austenita) e cromo equivalente (estabilizador de ferrita) com base na porcentagem em massa [6]. Deste modo, são compostos basicamente por ferro, cromo e níquel, e assim, estuda-se a metalurgia física destes aços analisando o sistema ternário Fe-Cr-Ni [11].

São ligas Fe-Cr predominantemente ferríticas em qualquer temperatura até a sua fusão. Tem entre 12% a 30% de cromo e baixo teor de carbono. Como não são austenitizados, estes aços não podem ser endurecidos por têmpera e sua granulação só pode ser refinada por combinação de trabalho mecânico e recozimento de recristalização. Apresentam baixa resistência à corrosão generalizada e à oxidação, destacando-se sua ótima resistência à corrosão sob tensão. [1][5][12]. Têm estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), contendo altos teores de estabilizadores da fase ferrita: cromo, silício e molibdênio. A série 409 destes aços é uma das mais produzidas, só perdendo para os austeníticos AISI 304, citados anteriormente.

Diferentemente dos austeníticos, estes aços são magnéticos e seu custo é baixo (devido à inexistência de níquel em sua composição). São compostos basicamente pela estrutura ferrítica, que traz inúmeras complicações para os aços inoxidáveis em sua natureza metalúrgica e influência no comportamento corrosivo. Entre estes problemas metalúrgicos estão a fragilização a 475° C, as precipitações de fases intermetálicas, as altas temperaturas de transição dúctil-frágil, a baixa ductilidade em condições de solda e sensitização. Além disso, são de difícil soldabilidade pela influência do crescimento de grão na ZTA.[6].

Nos aços inoxidáveis ferríticos Extra Baixo Intersticiais (EBI), adições de cromo em baixas quantidades melhoram a soldabilidade, resistência ao impacto, resistência mecânica e dureza; por outro lado, sua resistência à corrosão é sacrificada. No entanto, com altas adições de cromo, tem-se ganho na resistência à corrosão, particularmente em ácido nítrico, porém, com a perda de propriedades mecânicas, como a resistência ao impacto. O molibdênio aumenta sua resistência à corrosão por pite e elementos como o nitrogênio, nióbio, alumínio e titânio são juntamente adicionados para restringir o crescimento de grãos [13].

A primeira geração de aços inoxidáveis ferríticos apresenta o teor de cromo entre 17% a 27%, sendo este o único elemento ferritizante (AISI430, 442, 446), possuindo uma boa

resistência à corrosão. No entanto quando são unidos por soldagem, sofrem corrosão intergranular. Este fenômeno é conhecido como sensitização, e ocorre pela precipitação de carboneto de cromo na faixa de temperatura entre 450 °C a 900 °C. Isto pode ocorrer também quando realizado tratamento térmico entre as temperaturas acima citadas, preferencialmente a 750 °C.

A segunda geração (AISI 405, 409) apresenta o teor de C menor e introduziram-se elementos ferritizantes como o Al e o Ti, permitindo a diminuição do teor de Cr. Devido a sua má soldabilidade, que reduz drasticamente a ductilidade, tenacidade e resistência à corrosão intergranular e sua relativa corrosão generalizada, o uso dos aços inoxidáveis ferríticos limita-se a meios não muito severos. Os aços inoxidáveis austeníticos com cerca de 18% Cr e 8% Ni (AISI304, 304L, 316, 316L, 321, 347), apresentam boas propriedades de soldabilidade e conformação e um excelente comportamento em alguns meios corrosivos, mas possuem uma baixa resistência à corrosão em ácidos redutores e baixa resistência à corrosão sob tensão (CST) em meio que contem cloretos. A Figura 3 representa a microestrutura típica de um aço inoxidável ferrítico, na qual pode-se observar a microestrutura composta por grãos ferríticos.

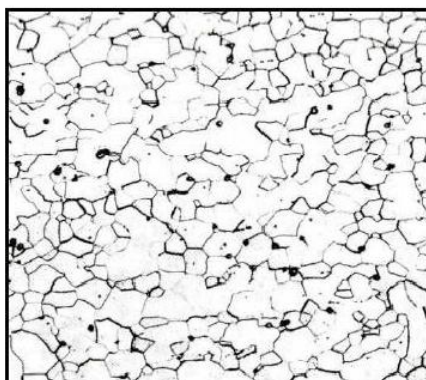


Figura 3 - Aço inoxidável AISI 409 recozido por 1 hora a 870° C e resfriado ao ar. Ataque: 10 ml HNO<sub>3</sub>-10 ml ácido acético-15 ml HCl –2 gotas de glicerol (100x) [14].

#### 2.1.4 Aços inoxidáveis martensíticos

São ligas Fe-Cr que contém entre 12% a 18% de cromo e entre 1% e 0,5% de carbono, que podem ser austenitizadas se forem aquecidas a uma temperatura adequada. Devido ao seu elevado teor de liga, estes aços apresentam uma elevada temperabilidade e podem apresentar uma estrutura completamente martensítica em peças de grande espessura mesmo após um

resfriamento ao ar. Sua resistência à corrosão tende a ser inferior à dos outros tipos. São adequados em aplicações que requerem elevada resistência mecânica, dureza e resistência ao desgaste por abrasão [1][5][12]. Têm estrutura tetragonal de corpo centrado (TCC). São capazes de sofrer tratamento térmico de endurecimento, diferentemente dos aços ferríticos e austeníticos, onde isso não é possível. Assim como os aços ferríticos, os martensíticos também são magnéticos [15] [6]. A Figura 4 representa a microestrutura típica de um aço inoxidável martensítico, cuja estrutura cristalina é TCC.

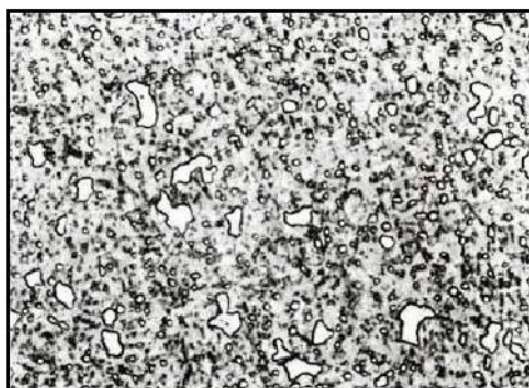


Figura 4 - Aço inoxidável martensítico AISI 440C, austenitizado por 1 hora a 1010° C, resfriado ao ar e revenido 2 horas a 230° C. Ataque: Reativo de Vilella (500x) [14].

#### 2.1.5 Aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação

São obtidos através de adição de liga como cobre, titânio, nióbio e alumínio. Apresentam teor médio de 0,07 % C; 15 % Cr; 4,5 % Ni; 3,5 % Cu; 0,45 % máx. Nb+Ta. O aço inoxidável endurecível por precipitação mais comum é o AISI 630. São capazes de desenvolver elevados níveis de resistência mecânica pela formação de finos precipitados, junto com a microestrutura martensítica, ductilidade e tenacidade superiores a outros aços de resistência similar [1][5][12]. A Figura 5 representa a microestrutura típica de uma aço inoxidável endurecível por precipitação.

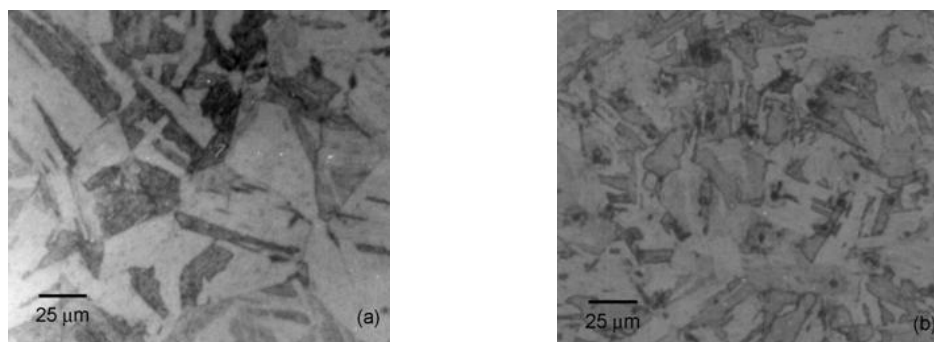


Figura 5 - Microestruturas dos aços inoxidáveis martensíticos AISI 630 em (a) e AISI 630UF em (b), reveladas pelo reativo de Villela. Aumento padrão de 400 vezes [16].

### 2.1.6 Aços inoxidáveis duplex

São ligas que contém cerca de 18% a 30% de Cr, 1.5% a 4.5% de Mo e adições e elementos formadores e estabilizantes da austenita, principalmente o níquel e o nitrogênio, de maneira a formar uma microestrutura, à temperatura ambiente, formada de partes iguais de ferrita e austenita. Estes aços possuem uma elevada resistência à corrosão, característica oferecida pela estrutura ferrítica e elevada resistência mecânica e boa soldabilidade, característica proporcionada pela estrutura austenítica.

Os aços inoxidáveis duplex foram desenvolvidos para atender às necessidades da indústria química e petroquímica, que necessitam de materiais mais resistentes que os aços inoxidáveis comuns, tanto aos meios corrosivos, quanto às altas temperaturas e pressões. O primeiro aço inoxidável duplex foi desenvolvido em 1927 e, a partir de então, experimentaram um rápido crescimento em termos de produção e desenvolvimento de novas ligas para aplicação específica [17].

Os aços inoxidáveis duplex são normalmente produzidos através do sistema AOD. Por este processo, os aços inoxidáveis são produzidos nos convertedores de sopro combinado AOD-L (descarburação com oxigênio e argônio através de ventaneira e lança) a partir do ferro-cromo líquido adicionado à sucata de aço inoxidável nos fornos elétricos a arco e do gusa tratado. O forno panela é utilizado para acertos finais de temperatura e composição química. O lingotamento contínuo é utilizado para transformar o aço líquido em placas. As placas, ao saírem do lingotamento contínuo, vão para a laminação de tiras a quente (“LTQ”), onde são armazenadas em depósitos, esmerilhadas, envernizadas e reaquentadas no forno

Walking Beam, onde são laminadas, gerando bobinas e chapas grossas. Da LTQ saem os seguintes produtos:

Bobinas a quente, em média, de 13 (treze) a 25 (vinte e cinco) toneladas de aço inoxidável e silício, que poderão ser processadas na laminação a frio e chapas grossas de aço inoxidável [6].

Por serem produzidos pelo processo AOD-L, os aços inoxidáveis duplex apresentam um baixíssimo teor de carbono, sendo praticamente imunes à sensitização por precipitação de carbonetos de cromo. Novas tecnologias permitem o aumento do teor de nitrogênio nos aços inoxidáveis, especialmente nos duplex, levando a aumentos consideráveis de resistência mecânica, tenacidade e resistência à corrosão. Também, por serem produzidos pelo processo AOD-L, estes aços apresentam um baixíssimo teor de carbono [18]. A Figura 6 representa a microestrutura típica de um aço inoxidável duplex.

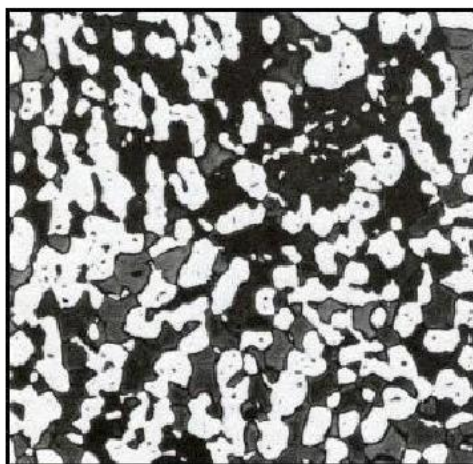


Figura 6 - Aço inoxidável duplex AISI 312 recozido com ferrita (escura) e austenita (branca) Ataque: Solução aquosa HCl 10%-K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 1% [14]

#### 2.1.7 Aços inoxidáveis superduplex

São caracterizados pela composição química similar à dos aços inoxidáveis duplex, com maiores teores de Cr, Ni, Mo e N e com adições menores de Cu e W. São caracterizados por um comportamento de transformação e precipitação complexo. Durante o processamento, no resfriamento, desenvolvem-se microestruturas contendo frações volumétricas comparáveis de fases austeníticas e ferríticas com diferentes propriedades físicas e mecânicas. Isto leva à evolução de níveis elevados de tensões internas, tornando o material susceptível à formação

de trincas durante o resfriamento e fazendo com que o processamento de tais fundidos seja complicado e custoso. Segundo a literatura, esta fragilização é atribuída à precipitação da fase sigma nos contornos de fase. A fase sigma é uma fase intermetálica, extremamente dura, não magnética e causa fragilização quando precipitada no material. Compromete as propriedades de tenacidade e ductilidade e a resistência à corrosão do aço inoxidável, sendo, portanto, indesejável. Produzir uma distribuição vantajosamente homogênea da fase sigma, através da formação de uma microestrutura primária refinada durante a solidificação pode ser uma maneira de contornar este problema [7].

Os aços inoxidáveis superduplex são amplamente utilizados em ambientes contendo íons da família dos halogênios, principalmente por íon cloreto ( $\text{Cl}^-$ ). Os ambientes mais comuns, onde se utilizam esses materiais, são as águas dos oceanos, onde as concentrações de NaCl variam de 3,0% a 21,0%.

Os aços inoxidáveis superduplex têm propriedades mais nobres em relação aos duplex e apresentam uma superior resistência equivalente à corrosão por pite (P. R. E., pitting resistance equivalent) maior que 40, sendo o P. R. E. calculado pelas Equações 1 ou 2 [19].

$$\text{PRE}_N = \% \text{Cr} + 3,3\% \text{Mo} + 16\% \text{N} \quad (\text{Equação 1})$$

$$\text{PRE}_W = \% \text{Cr} + 3,3(\% \text{Mo} + 0,5\% \text{W}) + 16\% \text{N} \quad (\text{Equação 2})$$

Na Tabela 2, a seguir, apresenta-se a composição química típica do AID e AISD comerciais mais comuns, sendo ressaltados os aços inoxidáveis superduplex.

Tabela 2 - Composição química dos AID mais comuns, em destaque, os AISD [5].

<b>Nome Comercial</b>	<b>Denominação UNS</b>	<b>Cr</b>	<b>Mo</b>	<b>Ni</b>	<b>N</b>	<b>C</b>	<b>Outros Elementos</b>	<b>PRE*</b>
SAF 2304	S32304	23	0,2	4	0,1	0,03	-	25
UR35N	S32304	23	0,2	4	0,1	0,03	-	25
3RE60	S31500	18,5	2,7	5	0,07	0,03	1,5 Si	29
UR 45	S31803	22	3	5,3	0,17	0,03	-	35
SAF 2205	S31803	22	3	5,3	0,17	0,03	-	35
2205	S31803	22	3	5,3	0,17	0,03	-	35

Continua

Continuação

FALC 223	S31803	22	3	5,3	0,17	0,03	-	35
AF 22	S31802	22	3	5,3	0,17	0,03	-	35
VS 22	S31803	22	3	5,3	0,17	0,03	-	35
10RE51	S32900	25	1,5	4,5	-	0,08	-	30
DP3	S31260	25	3	6,5	0,16	0,03	0,5 Cu - 0,3 W	37
UR52N	S32550	25	3	6,5	0,18	0,04	1,6 Cu	38
FERRALIUM 255	S32550	25	3	6,5	0,18	0,04	1,6 Cu	38
UR 47N	S32200	25	3	6,5	0,18	0,03	-	38
UR52N+	S32550	25	3,8	6	0,25	0,04	1,5 Cu	42
<b>ZERON 100</b>	<b>S32760</b>	<b>25</b>	<b>3,6</b>	<b>7</b>	<b>0,25</b>	<b>0,03</b>	<b>0,7 Cu – 0,7 W</b>	<b>41</b>
<b>SAF 2507</b>	<b>S32750</b>	<b>25</b>	<b>3,8</b>	<b>7</b>	<b>0,27</b>	<b>0,03</b>	<b>-</b>	<b>42</b>

\*PRE: equivalente de resistência ao pite

### 2.1.8 Metalurgia básica dos aços inoxidáveis

Quatro fases sólidas são identificadas no sistema ternário Fe-Cr-Ni. Três fases são soluções sólidas: austenita ( $\gamma$ ), de estrutura cúbica de faces centradas; ferrita ( $\alpha$ ), de estrutura cúbica de corpo centrado e  $\alpha'$ , de estrutura cúbica de corpo centrado e rica em cromo. A quarta fase é uma fase intermetálica chamada sigma ( $\sigma$ ), de estrutura tetragonal, sendo extremamente dura, frágil e não magnética [11].

Usualmente, para ligas ferrosas, denomina-se por  $\alpha$  qualquer solução sólida de estrutura cúbica de corpo centrado formado na solidificação; no entanto, muitos autores que estudaram o sistema Fe-Cr-Ni convencionaram a utilização de  $\alpha$  para qualquer ferrita formada por reações dependentes da difusão, fazendo distinção apenas à martensita, cuja formação independe de difusão. Assim, evita-se a confusão causada por diferentes nomenclaturas, formando-se a seção isotérmica mostrada na Figura 7(a) [20].



Nota-se a existência de composições onde a presença de ferrita e austenita é possível; assim, o desenvolvimento da estrutura duplex ferrita-austenita pode se dar pela correta escolha de composições e da execução de tratamento de solubilização seguido de resfriamento rápido. O mesmo raciocínio pode ser desenvolvido para as seções isotérmicas a 1200° C, 1100° C e 1000° C (Figura 7(b), (c), (d), respectivamente), notando-se que o campo de equilíbrio entre as duas fases aumenta com a redução de temperatura. [11]

O modo de processamento mais comum dos aços inoxidáveis duplex trabalhados é a conformação a quente entre 1200 e 900 ° C, obtendo uma estrutura de bandas alternadas de ferrita e austenita [9] seguido de resfriamento em água, para obter o balanço volumétrico desejado entre as fases.

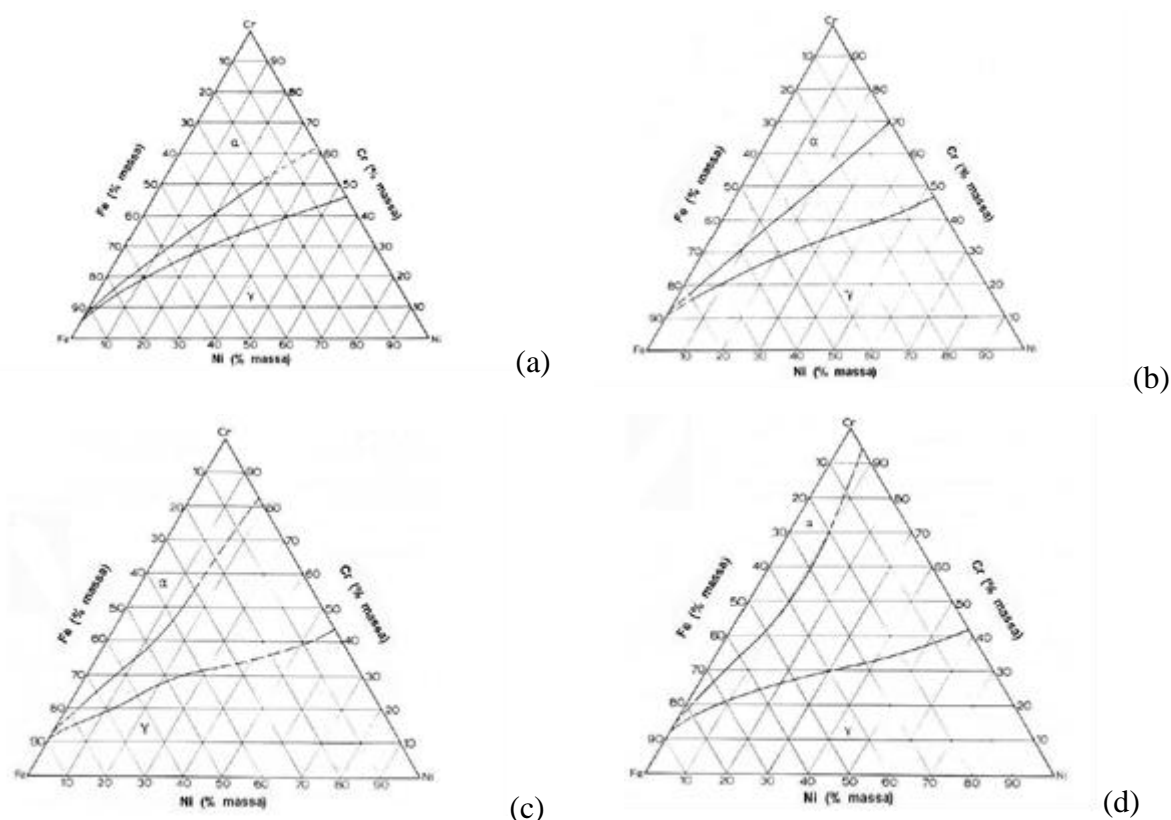


Figura 7 - Seção isotérmica a 1300° C (a), 1200° C (b), 1100° C (c) e 1000° C (d) do ternário Fe-Cr-Ni [11]

Os valores de cromo e níquel equivalentes citados anteriormente podem ser calculados pelas Equações 3 e 4 [12], considerando a composição química média do aço SAF 2507: 25,0% Cr - 7,0% Ni - 4,0% Mo - 1,2% Mn - 0,8% Si - 0,28% N - 0,03% C [42], têm-se  $Ni_{eq} = 16,9\%$  e  $Cr_{eq} = 30,2\%$ .

$$\%Ni_{eq} = \%Ni + 0,5.\%Mn + 30.(\%C + \%N) \quad (\text{Equação 3})$$

$$\%Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 1,5.\%Si + 0,5.\%Nb \quad (\text{Equação 4})$$

Desta forma, pode-se traçar os valores na seção isotérmica a 1100° C (Figura 11) e verificar que as composições de cromo e níquel equivalentes do aço SAF 2507 serão uma estrutura duplex, como mostra a Figura 8.

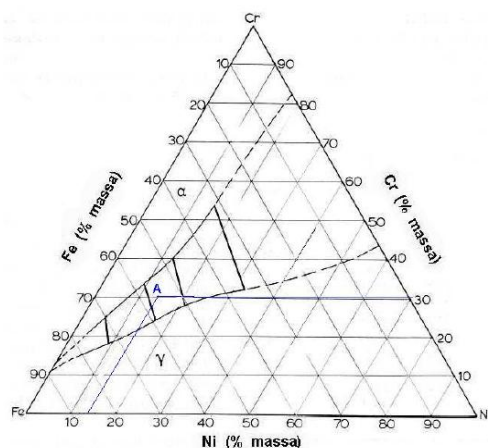


Figura 8 - Seção isotérmica a 1100° C do ternário Fe-Cr-Ni, mostrando as “tie-lines” no campo  $\alpha/\gamma$ . O ponto A representa a composição (em cromo e níquel equivalentes) do aço SAF2507 [11]

### 2.1.9 Efeito dos elementos de liga nas propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis

Os principais elementos de liga para aços inoxidáveis: O alumínio é altamente ferritizante, podendo ser encontrados nos aços inoxidáveis para estabilizar a ferrita. O carbono é um elemento austenitizante. Aumenta fortemente a resistência mecânica e dureza. Afeta negativamente a resistência à corrosão e tenacidade a baixa temperatura. O cobre aumenta a resistência à corrosão em meios líquidos redutores. O cromo é um formador de ferrita e de carbonetos. É o elemento principal para a resistência à corrosão. O manganês é um formador de austenita. Aumenta a resistência à fissuração da solda com estrutura completamente austenítica. O molibdênio é um formador de ferrita e carboneto. Aumenta a resistência mecânica e à fluência a temperatura elevada. Melhora a resistência à corrosão em geral em meios oxidantes e a resistência à corrosão puntiforme em todos os meios. O nióbio é um forte formador de carboneto e de ferrita. Pode causar endurecimento por precipitação. O níquel é elemento austenitizante. Aumenta a resistência à corrosão geral em meios não oxidantes e em pequenas quantidades, melhora a tenacidade e a solubilidade de ligas ferríticas e martensíticas. Aumenta a resistência mecânica e degrada fortemente a soldabilidade de ligas

ferríticas. O silício é um formador de ferrita. Melhora a resistência à formação de carepa e à carburização a alta temperatura. A carepa é um produto da oxidação e caracteriza-se por ser uma camada de óxidos que ocorre na superfície do aço inoxidável durante o processo de fabricação a quente e através de uma reação com o meio externo. A reação de oxidação consiste na transferência de elétrons desde o elemento redutor para os níveis eletrônicos livres do elemento oxidante. O titânio é um forte formador de carboneto, nitreto e de ferrita. Melhora a resistência mecânica a alta temperatura. O tungstênio aumenta a resistência mecânica à alta temperatura e à fluência a temperatura elevada, sendo um forte formador de ferrita [1][2][12][21].

#### 2.1.10 Efeito do tipo de estabilização nas propriedades mecânicas

Os elementos estabilizantes titânio e nióbio agem como refinadores de grãos ferríticos e formam compostos com o carbono e o nitrogênio. Com o aumento de titânio e nióbio, tem-se o aumento da temperatura de transição [18].

Através de uma análise da microestrutura de aços inoxidáveis estabilizados com titânio e nióbio verificou-se que os precipitados à base de titânio são maiores e menos dispersos. A quantidade de inclusões em aços estabilizados com titânio é relativamente maior. Isto ocasiona uma perda maior da tenacidade. Já a estabilização com nióbio em excesso apresenta precipitados finos de  $\text{Cr}_2\text{N}$ , que limita a ductilidade. Com a estabilização mista (Ti + Nb), a ductilidade torna-se superior se comparada com a estabilização apenas do nióbio [18].

A procura para se obter um equilíbrio entre a tenacidade e a ductilidade levou a utilização de aços de estabilização mista (Ti + Nb). Um cuidado deve ser tomado para a adição correta de elementos estabilizantes. Uma quantidade muito baixa permite a formação de precipitados de cromo e o aparecimento de problemas de corrosão. O excesso destes elementos tende a piorar a deterioração das propriedades mecânicas e pode levar à precipitação de compostos intermetálicos [4]. Para uma resistência adequada à corrosão intergranular na zona termicamente afetada de aços inoxidáveis ferríticos, é indicada a seguinte relação:

$$\%(\text{Nb} + \text{Ti}) = 0,08 + 8\% (\text{C} + \text{N}) \quad (\text{Equação 5})$$

Uma primeira estimativa para o teor mínimo de titânio ou nióbio para a estabilização simples de um aço é dada pela multiplicação do seu teor de elementos intersticiais (C + N)

pela relação entre a massa molecular do carbonitreto correspondente e a média das massas atômicas do carbono e nitrogênio, isto é:

$$\% \text{ Nb} \geq 8,1 \% (\text{C} + \text{N}) \quad (\text{Equação 6})$$

$$\% \text{ Ti} \geq 4,7 \% (\text{C} + \text{N}) \quad (\text{Equação 7})$$

Para a estabilização com titânio, a norma ASTM [A240/A240M] recomenda um teor mínimo deste elemento igual a 6 vezes o teor de (C + N) e um teor máximo de 0,50% de titânio. Na Figura 9, pode-se observar a família dos aços inoxidáveis austeníticos, mostrando os principais elementos químicos e algumas particularidades de cada aço.

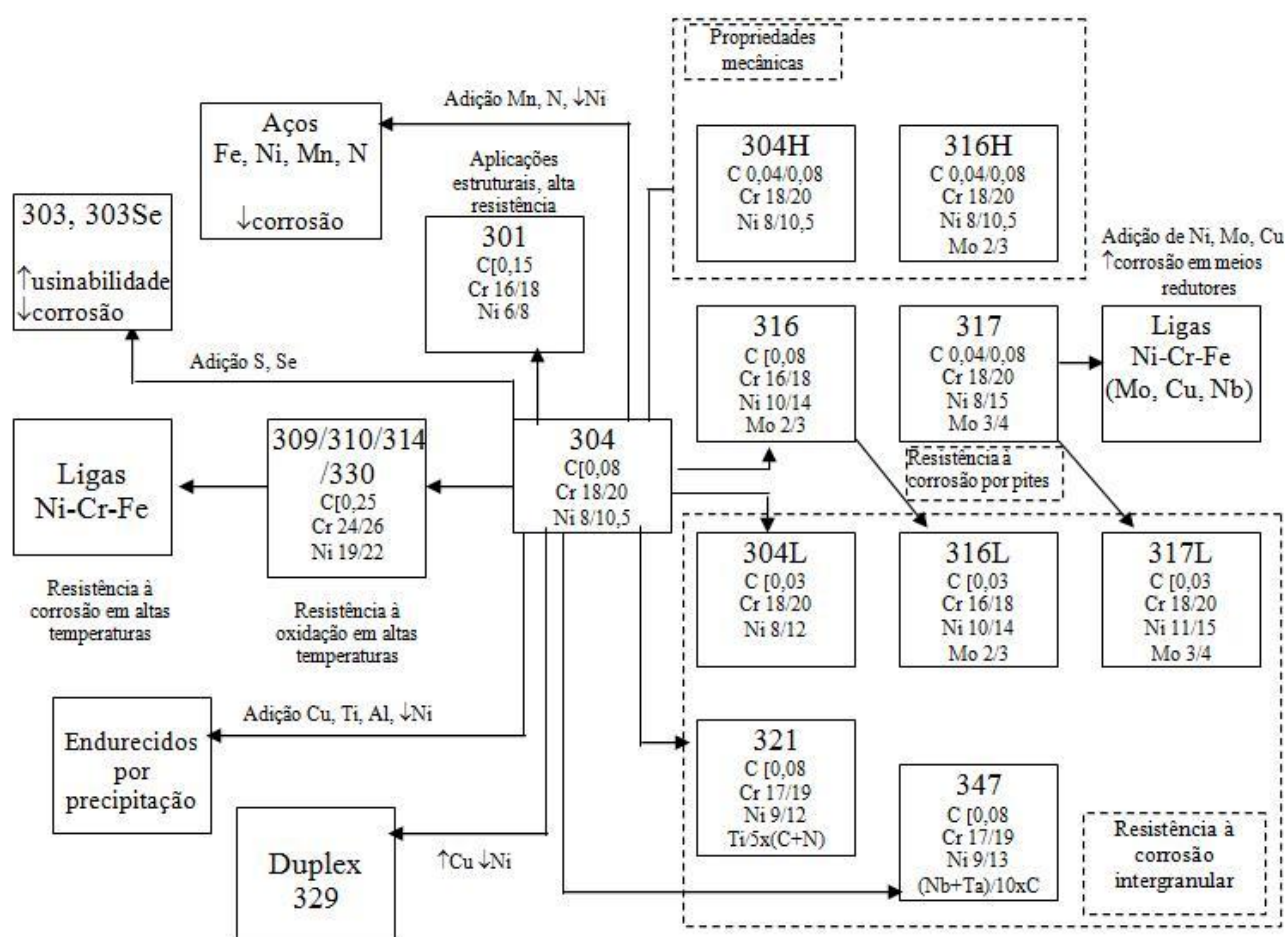


Figura 9 – Aços inox da série 300 (basicamente austeníticos) [ACESITA] [8]

Pode-se observar na relação de diferentes tipos de aços inoxidáveis austeníticos que as mudanças de pequenas porcentagens de elementos de liga, permitem uma classificação

diferente, sendo os mais sensíveis à corrosão concentrados na parte superior da Figura 12. Quanto à eficiência dos elementos de liga, Ti, Nb e Ta são estabilizadores da ferrita.

A Figura 9 mostra que, segundo a classificação AISI 300, o aço inoxidável austenítico 304 é o material considerado como referência para a produção de outros aços inoxidáveis, com mudança de alguns de seus constituintes e do processamento durante a produção do aço inox. Na Figura 10, pode-se observar a família dos aços inoxidáveis ferríticos e martensíticos, mostrando os principais elementos químicos, algumas particularidades e aplicações de cada aço.

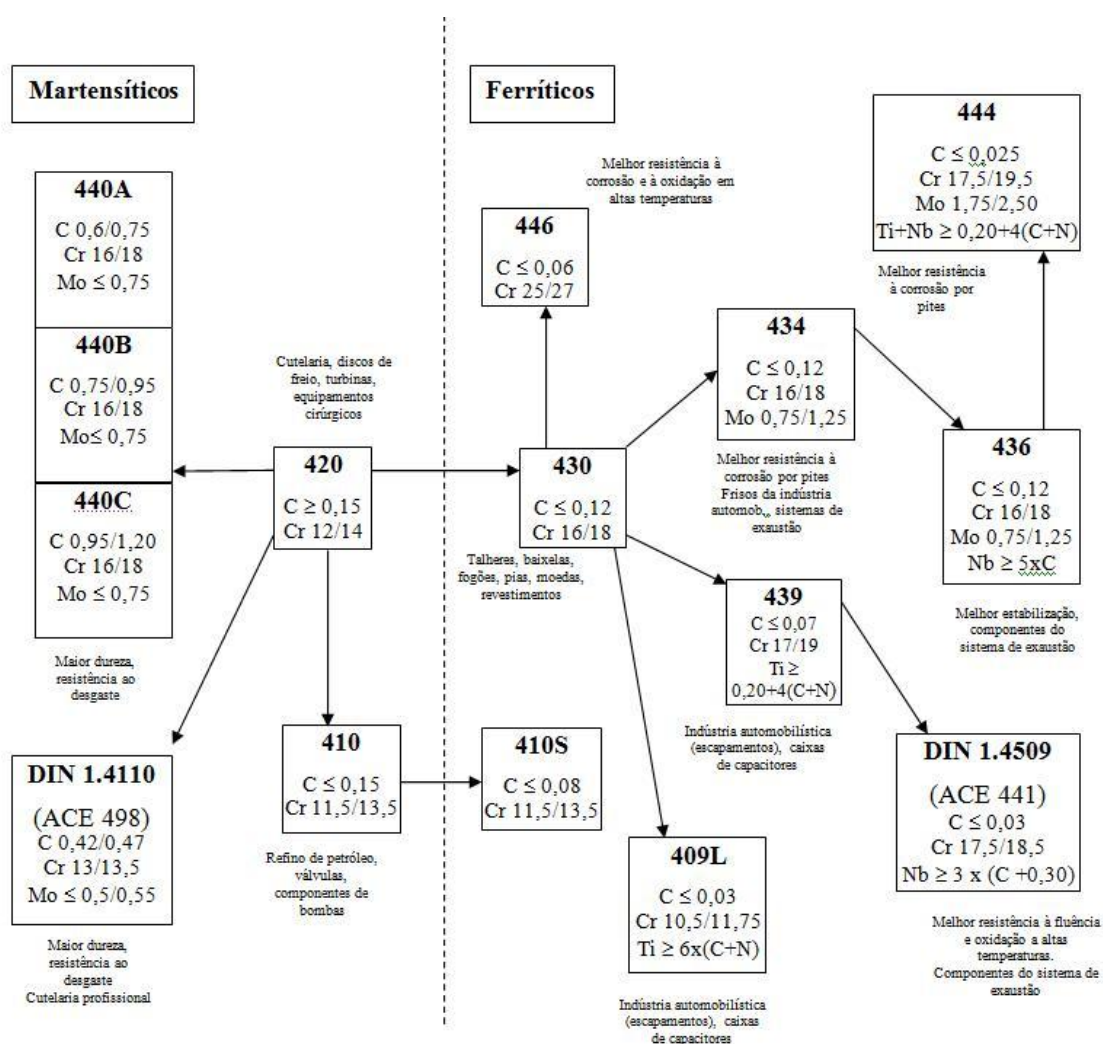


Figura 10 – Aços inox da série 400 (ferríticos e martensíticos) [ACESITA].

A Figura 10 mostra que, segundo a classificação AISI 400, o aço inoxidável martensítico 420 é o material considerado como referência para a produção de outros aços inoxidáveis, inclusive ferríticos, com a mudança de alguns de seus constituintes e do processamento durante a produção do aço inoxidável. Observa-se que adições de carbono,

mesmo pequenas, aos aços matensíticos AISI 420, além de molibdênio, podem resultar em classificações de aços martensíticos mais resistentes ao desgaste e com maior dureza. Tratando-se dos aços ferríticos, adições de titânio, nióbio e molibdênio, podem resultar em maior resistência à corrosão, enquanto que reduções no teor de carbono podem melhorar resistência à fluência e oxidação a altas temperaturas. Existem elementos, que, em conjunto com o cromo e o níquel fazem parte da composição destes materiais e cujas consequências nas propriedades e estabilização dos AID podem ser observadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Influência dos elementos de liga nas propriedades e estabilização dos aços inoxidáveis duplex [19]

<b>Elemento</b>	<b>Aumenta</b>	<b>Estabiliza</b>	<b>Diminui</b>
Cromo	Ferrita	P.R.E.	Tenacidade
Molibdênio	Ferrita	P.R.E.	Tenacidade
Níquel	Austenita	Tenacidade	-
Manganês	Austenita	Solubilidade	-
Cobre	Austenita	Resistência à corrosão Dureza	-
Nitrogênio	Austenita	P.R.E. Soldabilidade Dureza	-
Nióbio	Ferrita	Resistência Mecânica	Tenacidade

Segundo a Tabela 3, cromo, molibdênio e nióbio são elementos ferritizantes, provocam o aumento da fases ferríticas nos AID, evidenciando as propriedades desta fase. A adição de um destes 3 elementos separados ou em associação, diminui a tenacidade dos AID. Cromo e manganês estabilizam o P.R.E. (Pitting resistance equivalent number – número equivalente de resistência ao pite), fator que determina se um aço inoxidável é classificado como duplex ou superduplex. O nióbio aumenta a resistência mecânica dos AID.

Na Tabela 3 também se pode observar que níquel, manganês, cobre e nitrogênio são elementos austenitizantes, porque provocam aumento de fases austeníticas nos AID, deixando mais pronunciadas as propriedades da fase austenítica. Além disso, o manganês, estabiliza a solubilidade de nitrogênio nos AID, enquanto que o cobre estabiliza a resistência à corrosão, nitrogênio, o P.R.E. e ambos estabilizam a dureza.

## 2.2 AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX

### 2.2.1 Características

Os AID são ligas baseadas no sistema Fe-Cr-Ni-Mo-N na faixa de composição: 18,5 a 27% Cr; 4 a 8% Ni; 2 a 4% Mo; C menor que 0,08% e também podem conter Cu. Os AID apresentam uma microestrutura bifásica ferrita-austenita em proporções aproximadamente iguais a 50%, o que lhes confere boa resistência à corrosão sob tensão, alta resistência à corrosão intergranular, excelentes propriedades mecânicas e boa soldabilidade [1]. Estas propriedades são consequência do balanço da austenita e da ferrita na microestrutura que se pode obter pelo controle da composição química e do processamento termomecânico. Como exemplo de trabalho termomecânico pode-se citar a laminação. Este se caracteriza por um processo de conformação que essencialmente consiste na passagem de um corpo sólido entre dois cilindros que giram a mesma velocidade periférica, mas em sentidos contrários. Quando a laminação é conduzida a quente, a peça inicial é comumente um lingote fundido obtido do lingotamento convencional, ou uma placa ou tarugo processado previamente em lingotamento contínuo. A peça final assume seu formato em forma de perfis (produtos não planos) ou de placas e chapas (produtos planos) após diversas passagens pelos cilindros laminadores. A temperatura de trabalho se situa acima da temperatura de recristalização do metal, a fim de reduzir a resistência a deformação plástica em cada passagem e permitir a recuperação da estrutura do material evitando o encruamento nos passes subsequentes. Quando esta é conduzida a frio, a peça inicial para o processamento é um produto semiacabado (chapa), previamente laminado a quente. Como a temperatura de trabalho se situa abaixo da temperatura de recristalização, o material apresenta maior resistência a deformação e aumento dessa resistência com a deformação (encruamento). Desta forma, se a proporção de austenita aumenta, a resistência à corrosão sob tensão e a resistência mecânica diminuem. Por outro lado, se a proporção de ferrita aumenta, diminui a tenacidade à fratura do material [2].

Dependendo da velocidade de resfriamento e do tempo de manutenção em determinadas faixas de temperatura, pode ocorrer a precipitação de outras fases, além da ferrita e da austenita, levando à fragilização destes aços. Segundo a temperatura na qual acontece, a fragilização dos AID pode ser dividida em dois grupos:

- Fragilização de baixa temperatura: Normalmente acontece numa faixa de temperatura de 300 a 500 ° C, onde ocorre a chamada fragilização de 475 ° C. Geralmente está

associada à utilização do equipamento em serviço e, desta forma, limita a temperatura máxima de aplicação dos AID [12][4][5].

- Fragilização de alta temperatura: Ocorre na faixa de temperatura de 600 a 1000 ° C, onde precipitam diversas fases intermetálicas como as fases  $\sigma$  (sigma),  $\chi$  (chi), R (romboédrica),  $\text{Cr}_2\text{N}$  (nitretos de cromo). Este tipo de fragilização pode ocorrer durante a soldagem ou o tratamento térmico pós-soldagem. A fase sigma caracteriza-se por ser um composto presente em diversos sistemas binários e é formada por dois elementos de transição da tabela periódica denominados comumente de A e B. Tipicamente A é pobre em elétrons na camada eletrônica “d” e tem estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC), de uma forma geral, maior raio atômico que o segundo elemento e preferência por sítios com menor número de coordenação (número total de átomos vizinhos mais próximos ou em contato que cada átomo possui dentro de determinada estrutura cristalina). Por sua vez, o elemento B é rico em elétrons “d”, tem estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) ou hexagonal compacta (HC). A Figura 11 mostra os elementos A e B dispostos numa estrutura cristalográfica complexa denominada Fases de Frank-Kasper que se caracteriza por ser tetragonal de corpo centrado (TCC) com trinta átomos por célula unitária e composta por interstícios tetraédricos com estequiometria  $\text{A}_2\text{B}$ . Esta estrutura cristalina também está presente de forma similar nas fases intermetálicas chi ( $\chi$ ), mu ( $\mu$ ) e Laves ( $\eta$ ). Nos sistemas binários, nem todos os sítios de fase  $\sigma$  são ocupados e a estequiometria não é fixa e depende do sistema, decorrentes, entre outros fatores, da razão atômica A/B, que mesmo centrada em 1.05, varia entre 0.96 e 1.11 [22].

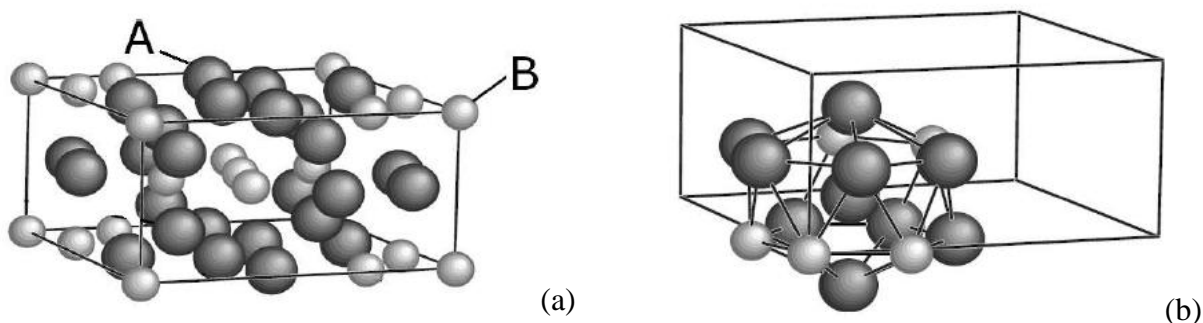


Figura 11 – (a) Estrutura cristalina da fase  $\sigma$  na composição ordenada. Nas ligas Fe-Cr, A corresponde ao Cr e B ao Fe; (b) Representação esquemática de um dos sítios tetraédricos presentes [22].



A família dos AID pode ser classificada segundo a composição química como reportado por CHARLES [4] na sua revisão sobre AID. Assim, tem-se diferentes tipos de AID:

- UNS S32304 (23% Cr-4% Ni-0,10% N), livre de Molibdênio os quais são materiais econômicos e podem substituir os graus austeníticos AISI 304 e AISI 316.
- UNS S31803 (22% Cr-5% Ni-3% Mo-0,17% N), podem ser considerados padrões e por terem maior teor de nitrogênio, apresentam uma maior resistência à corrosão por pite em ambientes mais agressivos.

Outra categoria de materiais pertencentes a essa família, porém com propriedades mais nobres, são os aços inoxidáveis superduplex que também possuem estrutura ferrítica-austenítica e apresentam uma resistência equivalente à corrosão por pite (PRE, pitting resistance equivalent) maior que 40, conforme equações 1 ( $PREN = \% Cr + 3,3\% Mo + 16\% N$ ) e 2 ( $PREW = \%Cr + 3,3(\%Mo + 0,5\% W) + 16\% N$ ).

Quanto aos AISD, pode-se destacar:

- UNS S32750 (25% Cr-6,8% Ni- 3,7% Mo-0,27% N), com ou sem adições de W ou Cu, os quais são conhecidos como aços inoxidáveis superduplex (AISD). Eles são especialmente projetados para aplicações marinhas, químicas, na engenharia do petróleo, requerendo mais alta resistência à corrosão em meios altamente agressivos e altas propriedades mecânicas. Possuem o índice equivalente de resistência ao pite (PRE) maior do que 40.

### 2.2.2 Precipitação de fases nos aços inoxidáveis duplex

As principais fases que podem precipitar e influenciar de forma significativa as propriedades dos aços inoxidáveis duplex são: os carbonetos do tipo  $M_{23}C_6$ , a fase sigma, a fase alfa', os nitretos de cromo, entre outros. Os carbonetos do tipo  $M_{23}C_6$  normalmente aparecem nos aços inoxidáveis duplex com alto teor de cromo [22]. A fase sigma é provavelmente a fase mais indesejável, pois compromete as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão do material. A fase alfa' ocorre normalmente entre 399 e 525°C. A

localização mais provável de cada uma destas fases é mostrada esquematicamente na Figura 12 [23].

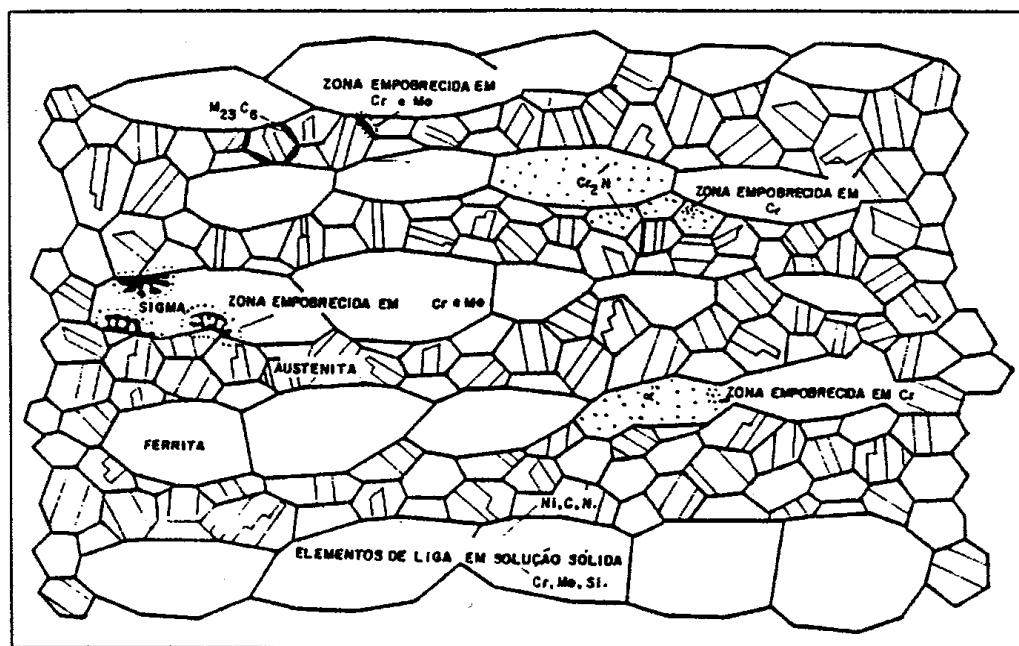


Figura 12 – Representação das fases presentes em um aço inoxidável duplex que afetam o comportamento à corrosão [15][23]

O crescimento ocorre na direção dos grãos de ferrita adjacentes na forma de uma transformação eutetóide a partir da ferrita na faixa de temperatura entre 700 e 1000°C [18], ou na forma de um eutetóide lamelar (sigma + austenita secundária) ou agregados lamelares (sigma + ferrita) [23][24]. A principal razão pela qual a fase sigma cresce preferencialmente na direção dos grãos de ferrita é porque a ferrita é termodinamicamente metaestável à temperatura onde há a precipitação da fase sigma. Também se deve considerar que a composição da ferrita e de sigma são muito parecidas, indicando que o crescimento da fase sigma não requer elementos de liga substitucionais de ampla faixa de difusão com o cromo e o molibdênio. O crescimento parece poder ser controlado através de um rearranjo atômico dos átomos num reticulado tetragonal. Um modelo representativo para a nucleação e crescimento de fase sigma durante a transformação eutetóide  $\delta \Rightarrow \sigma + \alpha$  é mostrado na Figura 13. Na Figura 14, se pode observar alguns precipitados grosseiros da fase sigma presentes num aço superduplex.

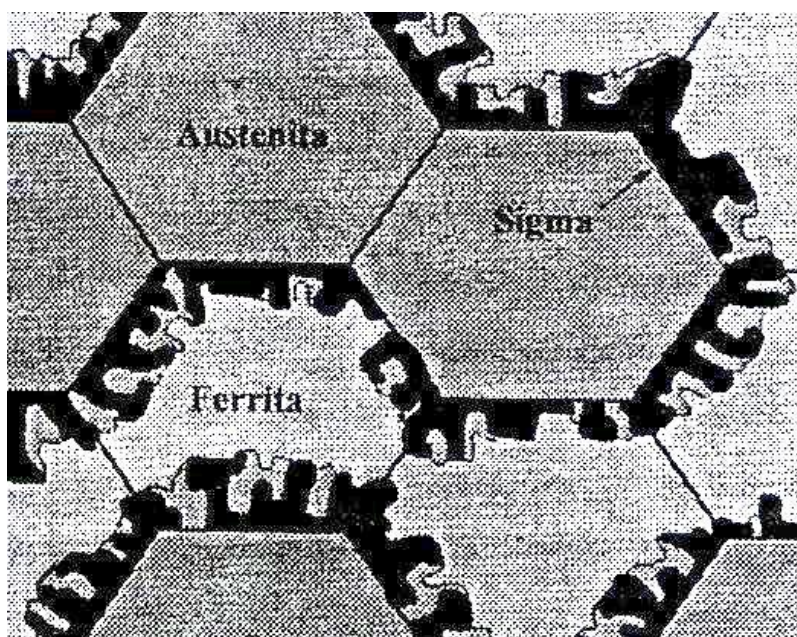


Figura 13 – Modelo de nucleação e crescimento da fase sigma durante a transformação eutetóide (ferrita em sigma + austenita) em um aço inoxidável duplex [23].

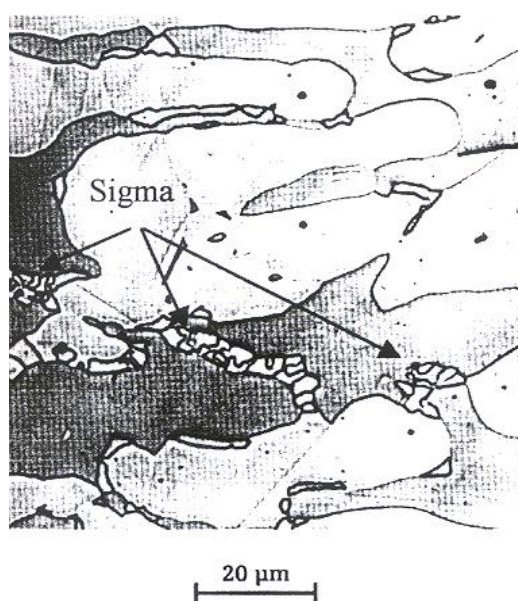


Figura 14 – Precipitados grosseiros da fase sigma numa chapa de aço superduplex após 10 minutos a 1000°C [23][24].  
Ataque eletrolítico: ácido sulfúrico. Ampliação 800x.

A fim de compreender melhor os que é observado nas Figuras 16 e 17, é importante ressaltar que a precipitação de fase sigma nos aços inoxidáveis ocorre no estado sólido e como tal sua cinética depende basicamente da difusão atômica substitucional dos elementos formadores dessa fase (Cr, Fe e Mo). Basicamente, na difusão substitucional, os átomos se

valem de uma lacuna (vacância) que os permite se movimentar. A nucleação de fase sigma nos AID caracteriza-se por ser predominantemente heterogênea e depende da difusão atômica. Defeitos como contornos de grão, falha de empilhamentos e discordâncias são locais energeticamente favoráveis para a nucleação por serem caminhos preferenciais para a difusão. Depois de nucleados, os precipitados começam a crescer. De forma similar ao processo de nucleação, a taxa de crescimento depende da taxa de difusão. O crescimento das partículas numa fase também pode assumir uma direção preferencial, governada pelo tipo de interfaces entre os precipitados e as fases vizinhas. De uma forma geral, o crescimento é favorecido na direção das interfaces incoerentes em detrimento das semi-incoerentes com a matriz. O crescimento também depende da concentração dos elementos necessários à sua formação na matriz adjacente o que determina a quantidade e o tamanho da fase sigma precipitada no material. O coalescimento da fase sigma ocorre baseado na premissa que um sistema é sempre instável se a energia interfacial do sistema pode ser reduzida, atingindo um valor menor. Desta forma, os precipitados menores podem se unir em maiores reduzindo a área superficial dos mesmos e consequentemente a energia livre do sistema. Para isso ocorrer, o tempo e a temperatura são excedidos na etapa do crescimento. [25].

Devido ao que foi exposto acima, na soldagem dos aços inoxidáveis duplex e superduplex, algumas causas que podem dar origem à precipitação de fase sigma podem ser de ordem material e/ou escolha inadequada dos parâmetros de soldagem. Estes fatores podem provocar o surgimento da fase sigma por terem como variáveis envolvidas o tempo, a temperatura e a velocidade de resfriamento.

#### **a) Nitretos**

O nitreto de cromo, assim como a fase sigma, é uma das principais fases que prejudicam as propriedades dos aços inoxidáveis duplex. Como o nitrogênio, está presente no material como um elemento de liga importante. Ele também pode ser durante a soldagem, principalmente quando utilizados os processos com eletrodo revestido ou tubular. Os nitretos de cromo podem estar presentes na estrutura se o aço não for tratado termicamente ou soldado de maneira inadequada. A formação dos nitretos de cromo ocorre na faixa de temperatura entre 700 e 950°C [18] se o material for isotermicamente tratado.

Um fato importante é que os nitretos de cromo podem precipitar durante um resfriamento rápido a partir de temperaturas elevadas, como o que ocorre nos processos de soldagem. Isto pode ser explicado considerando que a solubilidade do nitrogênio na ferrita é pequena, mas pode aumentar com o aumento da temperatura. A solubilidade do nitrogênio na

austenita é consideravelmente maior. Quando a taxa de resfriamento é alta, o nitrogênio não tem tempo suficiente para se difundir formando uma quantidade limitada de austenita. A ferrita ficará então supersaturada de nitrogênio, ocasionando a precipitação de nitretos de cromo nos grãos de ferrita ou nos contornos de grão  $\delta/\delta$  ou  $\delta/\gamma$ .

A partir do exposto, pode-se concluir erroneamente que uma quantidade pequena de nitrogênio seria interessante, pois assim se evitaria a formação de nitretos de cromo. Entretanto, deve-se lembrar de que teores elevados de nitrogênio auxiliam na taxa de formação da austenita no metal de solda e na zona termicamente afetada, facilitando a difusão do nitrogênio da austenita para a ferrita.

### **b) Austenita secundária**

A austenita secundária, também chamada de fase  $\gamma_2$ , pode ser formada relativamente rápido e por diferentes mecanismos dependendo da temperatura envolvida. Abaixo de 650°C, a austenita secundária tem uma composição similar á da ferrita disposta ao seu redor, sugerindo uma transformação sem difusão, com características similares à formação da martensita. Em temperaturas entre 650 e 800°C, onde a difusão ocorre mais rapidamente, muitas formas de austenita podem precipitar. A Figura 15 mostra a presença de  $\gamma_2$  numa solda de um aço inoxidável superduplex. Entre 700 e 900°C, um eutetóide do tipo  $\gamma_2+\sigma$  pode ser formado, conforme a Figura 16.

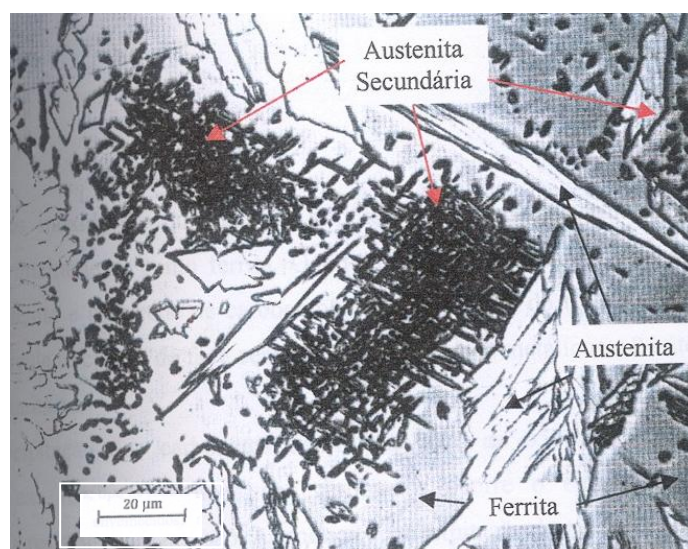


Figura 15 – Micrografia da austenita secundária no metal de solda de uma liga superduplex (1000x).  
Ataque eletrolítico: ácido sulfúrico[23][24].



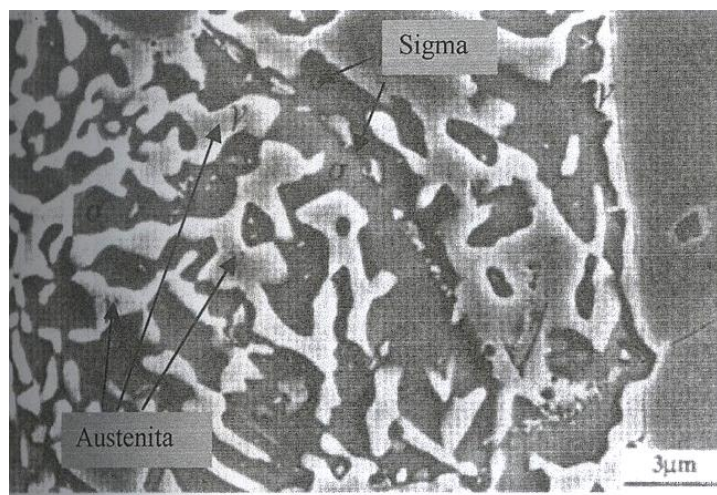


Figura 16 – Micrografia (MEV) mostrando austenita secundária e fase sigma eutetóide.  
Aço UNS S32750 após 72 h a 700°C [23][24].

### c) Carbonetos

Os aços inoxidáveis duplex com alto teor de carbono, normalmente até 0,08%, se solidificam primeiramente como ferrita. O líquido restante é rico em carbono e solidifica-se formando austenita e uma rede de carbonetos ricos em cromo do tipo  $M_{23}C_6$ . Este carboneto possui um reticulado cúbico de face centrada com 92 átomos metálicos e 24 átomos de carbono em sua célula unitária.

A precipitação dos carbonetos ocorre na faixa de 650 a 950°C [18]. Durante a precipitação nas regiões próximas aos carbonetos ocorre o empobrecimento de cromo, prejudicando a resistência à corrosão. A cinética de precipitação destes carbonetos é influenciada principalmente pela composição química, tipo da matriz e pelo tamanho dos grãos. Em materiais solubilizados e envelhecidos, a sequência de precipitação ocorre preferencialmente na seguinte ordem: nos contornos de grão ou fase, nos contornos incoerentes das maclas, nos contornos coerentes das maclas e no interior dos grãos.

### d) Fase alfa' – Fragilização a 475°C

A fase alfa', também chamada de fragilização a 475°C, ocorre na faixa de temperatura entre 300 a 525°C [18] e causa considerável aumento do limite de escoamento e da dureza do material. Estes precipitados são ricos em cromo, apresentam uma estrutura cúbica de corpo centrado, são coerentes com a ferrita e têm uma grande resistência ao coalescimento mesmo por longo período de exposição entre 300 e 550°C.

A precipitação desta fase ocorre somente na ferrita, porque somente a ferrita se fragiliza, enquanto a austenita não é afetada [26]. A precipitação ocorre na forma de partículas muito finas, na ordem de cerca de centenas de angstroms e a sua presença imobiliza as discordâncias, causando, assim, a redução da tenacidade e ductilidade. Este tipo de fragilização leva à fratura do tipo clivagem das regiões ferríticas como mostrado na Figura 17.

A ductilidade é conferida pela austenita, que apresenta uma fratura dúctil do tipo alveolar (dimples). A formação de alfa' pode ocorrer por dois mecanismos: nucleação e crescimento, quando o teor de cromo na ferrita é baixo, e decomposição espinoidal, quando o teor de cromo nesta mesma fase é alto [1][8][18][27][28].

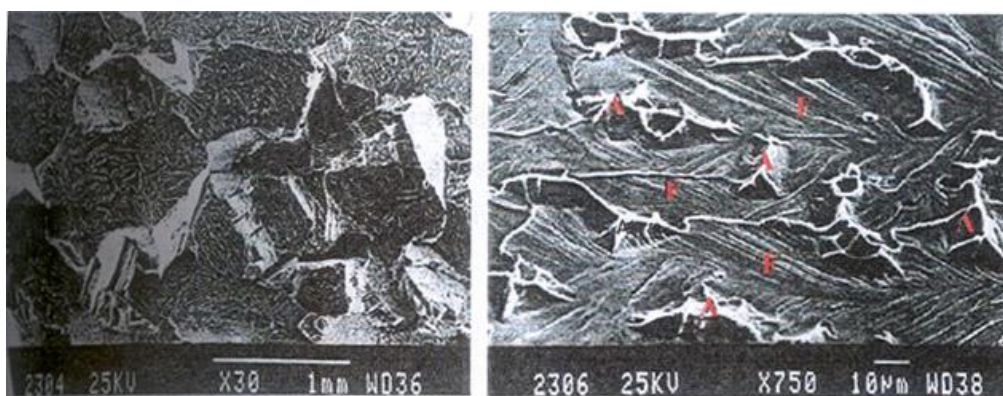


Figura 17 – Aspectos da fratura do aço inox duplex UNS S31803 após longo tempo de exposição a 475°C. Microscopia eletrônica de varredura.  
A = austenita; F = ferrita [26].

### 2.2.3 Propriedades físicas

Os AID apresentam menores coeficientes de expansão térmica similares ao dos aços inoxidáveis ferríticos, o que os tornam aconselháveis para uso em condições de ciclos térmicos, em temperaturas de aplicação menores do que 300°C e na soldagem em aços de estrutura somente ferrítica com os aços ao carbono Cr-Mo. A condutividade térmica é maior do que nos aços inoxidáveis austeníticos, a qual em conjunto com a baixa expansão térmica, os tornam bons candidatos à utilização em trocadores de calor. São fortemente magnéticos devido à presença de ferrita, permitindo o uso de fixadores magnéticos durante o processo de usinagem e inspeção. Na Tabela 4 apresentam-se as propriedades físicas de alguns aços inoxidáveis, sendo ressaltado o AISD.

Tabela 4 - Propriedades físicas de alguns aços inoxidáveis, ressaltando-se o AISD [12].

Tipo	Grau UNS	Temp [° C]	Módulo Young [GPa]	Calor Específico [J/kg.K]	Condutividade Térmica [W/m.K]	Coeficiente de Expansão Térmica Linear	
						Temp [° C]	10 <sup>-6</sup> /K
Ferrítico	S 43000	20	205	480	22	20-100	10
	S 44700	20	205	480	21	20-100	10
Austenítico	S 30400	20	205	520	16	20-100	16
	S 08904	20	205	544	15	20-100	16
Duplex	S 31803	20	200	450	17	20-100	13,5
		100	190	450	18		
		200	180	500	19	20-200	14
		300	170	550	20	20-300	14,5
Superduplex	S 32550	20	200	450	17	20-200	13,5
		100	190	450	18	20-300	14
		200	180	530	19	20-500	14,5
	S 32750	20	200	470	16	20-100	13
		100	190	-	17		
		200	180	-	19	20-200	13,5
		300	170	-	20	20-300	14
		400	160	-	21	20-400	14,5

## 2.2.4 Propriedades mecânicas

A presença de ferrita e austenita no inoxidável duplex reflete nas propriedades mecânicas deste aço particularmente da fase ferrítica. Para aproximadamente o mesmo conteúdo intersticial, analisando aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos, geralmente os ferríticos têm maior limite de escoamento do que os inoxidáveis austeníticos. O limite de escoamento para aços inoxidáveis ferríticos também exibe maior dependência da temperatura



que os austeníticos. A ferrita, portanto, tem o efeito de crescimento de limite de escoamento quando combinada à austenita para formar um aço inoxidável duplex, especialmente a baixas temperaturas. Este comportamento é ilustrado por dados de FLOREEN e HAYDEN [29] e alguns deles são mostrados nas Figuras 18 e 19. A Figura 18 mostra o endurecimento devido à presença de 50-60% em volume de ferrita (a estrutura da “corrida A”), comparado com as curvas do material austenítico e ferrítico com aproximadamente a mesma composição de ferrita e austenita encontradas em “corrida A”. O limite de escoamento está entre o da austenita e o da ferrita, porém, mais próximo do limite de escoamento da ferrita, diferente de uma simples regra de mistura. Acredita-se que o endurecimento extra é ganho também devido ao refinado tamanho de grão da estrutura duplex comparado com os grosseiros grãos das fases separadas, ferrita e austenita. Esta característica é muito interessante para o processo de soldagem. [12]

A Figura 19 ilustra que a dependência da temperatura para o limite de escoamento do aço duplex rico em ferrita é equivalente ao limite de escoamento para a ferrita pura. A Figura 20, também de FLOREEN e HAYDEN [29], ilustra que o limite de escoamento aumenta com o aumento da porcentagem volumétrica de ferrita. A Figura 21 mostra, no entanto, que o inverso é verdadeiro para o limite de resistência, que diminui com o aumento da porcentagem volumétrica de ferrita [12]. O desenvolvimento de trincas de clivagem na fase ferrítica não somente reduz a ductilidade, mas também reduz extremamente a tenacidade, pois aumenta a temperatura de transição dúctil-frágil. Isto é mostrado na Figura 22 [12].

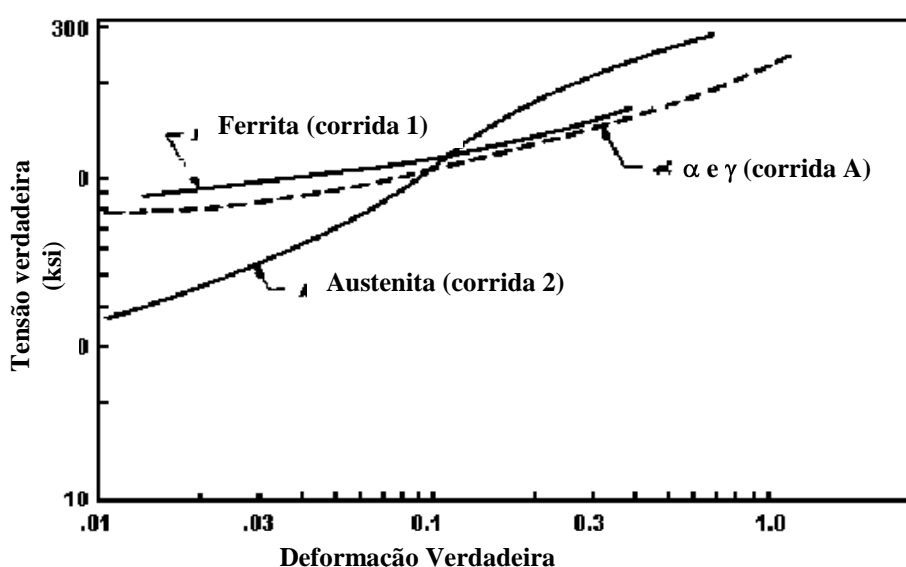


Figura 18 - Curva tensão x deformação verdadeira de uma liga duplex (50%-60% em peso de ferrita) comparada às curva de material ferrítico e austenítico [29].

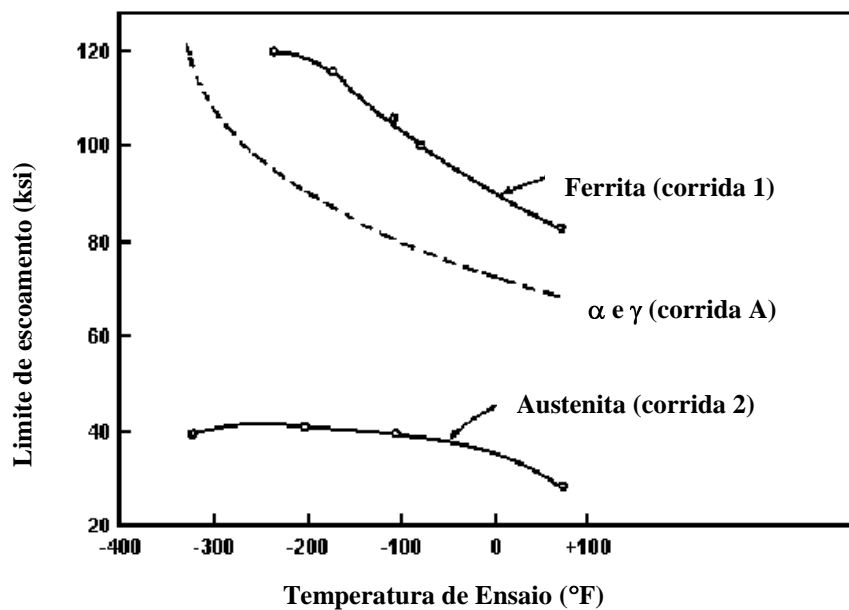


Figura 19 - Comparação do limite de escoamento em dependência da temperatura para aços inoxidáveis duplex contendo 50 a 60% em peso de ferrita, com aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos [29].

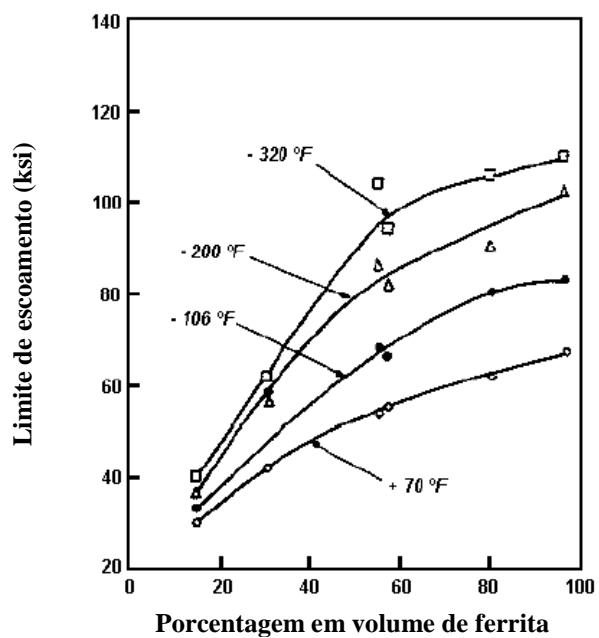


Figura 20 - Dependência do limite de escoamento de aços inoxidáveis duplex com relação à porcentagem em volume de ferrita [29].

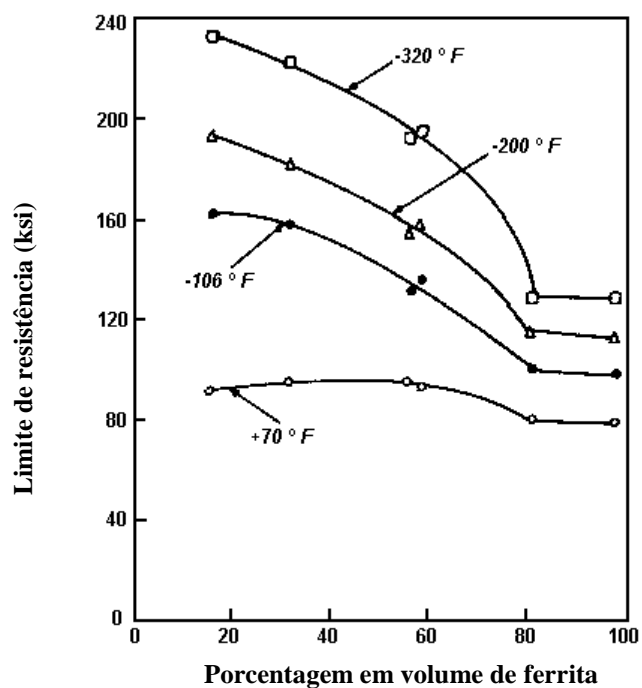


Figura 21 - Dependência do limite de resistência dos aços inoxidáveis duplex com relação à porcentagem em volume de ferrita [29].

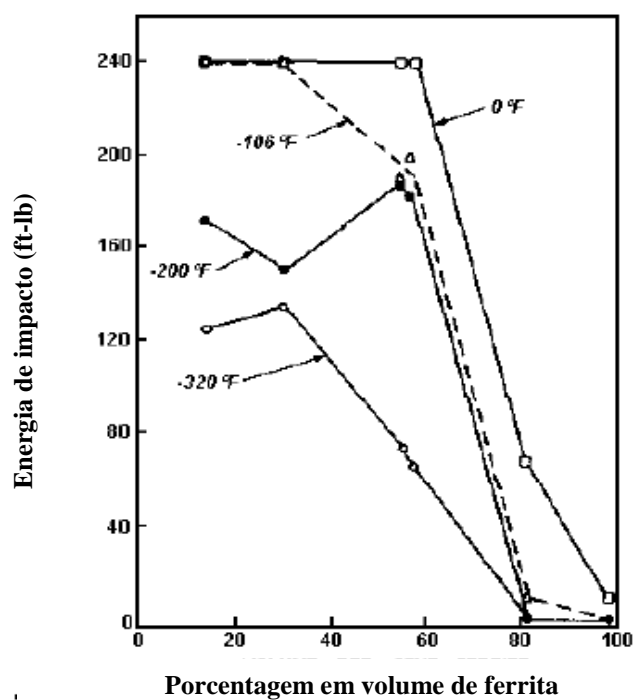


Figura 22 - Dependência da energia de impacto de aços inoxidáveis duplex em relação à porcentagem em volume de ferrita [29].

O aço inoxidável duplex SAF 2507 (UNS S32750) também é considerado um aço inoxidável superduplex e isto se deve às altas quantidades de cromo, molibdênio e nitrogênio

presentes. Sua composição química nominal é (24-26)% Cr – (6-8)% Ni – (3-5)% Mo – (0,24-0,32)% N – 0,03% C – 1,2% Mn – 0,8% Si – 0,020% S – 0,035% P, com limite de resistência à tração mínimo de 800 MPa, limite de escoamento mínimo de 550 MPa e alongamento superior a 25%. É semelhante ao aço inoxidável SAF 2205 em sua estrutura, métodos de fabricação e aplicações; porém, devido principalmente aos maiores teores de cromo, molibdênio e nitrogênio, apresenta maior resistência à corrosão por pite e maior resistência mecânica [6].

Devido às propriedades mecânicas dos AID serem resultado da combinação da composição química e de propriedades da ferrita e a austenita mais notadamente da ferrita, que tem maior limite de escoamento do que a austenita, o limite de escoamento dos AID é alto comparado com o dos aços inoxidáveis austeníticos (quase o dobro). A resistência ao impacto tem um valor intermediário entre os aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos. Na Tabela 5, apresentam-se as propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis duplex comerciais.

Tabela 5 - Propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis duplex mais comuns à temperatura ambiente [1].

<b>TIPO AID</b>	<b>Limite de escoamento (N/mm<sup>2</sup>)</b>	<b>Limite de resistência (N/mm<sup>2</sup>)</b>	<b>Alongamento (%)</b>	<b>Redução de área (%)</b>
UNS S31200	450	690	25	50
UNS S31803	450	620	25	45
UNS S32550	550	760	15	-
UNS S32900	485	620	15	-
CD4-MCu	485	690	16	-
UNS S31500	440	630	30	-
UNS S31250	440	630	30	-
<b>UNS S32750</b>	<b>550</b>	<b>800 - 1000</b>	<b>25</b>	<b>-</b>

Os AID e, particularmente os AISD, possuem uma excelente combinação de propriedades mecânicas, como pode ser visto na Tabela 6.

Tabela 6 - Valores típicos de propriedades mecânicas de alguns aços inoxidáveis austeníticos, ferríticos, duplex e superduplex [18]

<b>Tipo</b>	<b>Grau UNS</b>	<b>Limite de escoamento (N/mm<sup>2</sup>)</b>	<b>Limite de resistência (N/mm<sup>2</sup>)</b>	<b>Alongamento [%]</b>	<b>Energia Absorvida no Ensaio Charpy V<sup>(a)</sup> [J]</b>
Austenítico	S 30400	210	515-690	45	>300
Ferrítico	S 4300	205	450	20	-
Duplex	S 32304	400	600-820	25	300
	S 31803	450	680-880	25	250
<b>Superduplex</b>	<b>S 32750</b>	<b>550</b>	<b>800-1000</b>	<b>25</b>	<b>230</b>

Notas: a: Temperatura ambiente

b: Tração Cíclica

## 2.2.5 Corrosão

### 2.2.5.1 Meios Corrosivos

A corrosão tem efeitos nos materiais metálicos afetando suas qualidades essenciais, tais como resistência mecânica, elasticidade e ductilidade. Os fenômenos de corrosão de metais envolvem uma grande variedade de mecanismos que, no entanto, podem ser reunidos em quatro grupos: corrosão em meios aquosos (90%), oxidação e corrosão quente (8%), corrosão em meios orgânicos (1,8%) e corrosão por metais líquidos (0,2%). [30]

O processo de corrosão em água do mar profunda é caracterizado por baixas temperaturas, alta concentração de cloreto, baixa quantidade de oxigênio, presença de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S, micro-organismos e alta concentração de sais dissolvidos. Dentre os tipos de corrosão, a formação por pites é muito comum em água do mar e mais difícil de controlar. [31].

### 2.2.5.2 Corrosão por pites

Muitos metais sofrem corrosão por pites em soluções com alta concentração de cloretos, dentre eles, estão incluídos aços inoxidáveis, ferro, níquel, cobre, magnésio, zircônio, estanho, cádmio, alumínio e suas ligas. Alguns metais são resistentes ao pite induzido por cloretos, tais como titânio, cromo e tântalo, porém, não são imunes a ele [32].

A corrosão por pites é um tipo de ataque muito localizado, onde a destruição é confinada a pequenas áreas, da ordem de milímetros quadrados ou menos, resultando em pequenos furos que penetram o metal, enquanto que as outras partes da superfície

permanecem passivas [33]. O aparecimento do pite está relacionado à presença de certos ânions agressivos ao meio. O mesmo metal pode apresentar diferentes potenciais de pite em diferentes ânions, mas, em geral, o íon cloreto é o mais agressivo de todos desde que ele exibe o mais baixo potencial de pite e também por ser um dos mais extensivamente presentes na natureza. [33].

Em soluções de alta concentração de cloreto, o pite é caracterizado por um potencial mínimo, chamado potencial de pite. Abaixo desse potencial, o metal permanece passivo e, acima dele, o pite é observado, sendo este um critério usado para sua detecção, embora um exame detalhado da região passiva mostre que a corrente de passivação é mais ruidosa em soluções de cloreto do que em soluções em que este íon esteja ausente. Os pites no aço inoxidável são bastante afastados entre si e a maior parte da superfície é passiva. Entretanto, a velocidade de propagação do pite é muito rápida [32][34].

O mecanismo de formação de pites é de difícil detecção devido ao pequeno tamanho que eles possuem, requerendo um tempo razoável para a sua visualização, ocorrendo em locais de defeitos que podem ter sido originados pelo rompimento do filme de óxido protetor sobre a superfície do metal, por descontinuidades mecânicas e ainda por heterogeneidades microestruturais [35]. Nesse período de tempo, necessário para a formação e crescimento dos pites, é suposto que inúmeras reações anódicas e catódicas ocorram, ocasionando a dissolução do metal [36]. O potencial de pite é uma função da composição do meio, da concentração do íon agressivo, da temperatura, da composição da liga e do tratamento superficial.

#### *2.2.5.3 Resistência à corrosão dos aços inoxidáveis duplex*

A resistência à corrosão dos AID é comparável aos aços inoxidáveis austeníticos e com superiores propriedades mecânicas. Contendo um teor de níquel menor, o que os torna mais econômicos a tendência é ter cada vez aços mais ligados com nitrogênio, estabilizando a fase austenítica e diminuindo a partição do cromo na ferrita e, como consequência, melhorando as propriedades de resistência à corrosão.

A resistência à corrosão localizada, que é superior à dos aços inoxidáveis austeníticos é função da resistência à corrosão localizada das fases que o compõem ( $\alpha$  e  $\gamma$ ), sendo que há influência tanto da razão  $\alpha/\gamma$  do aço como da composição química de cada uma das fases [37]. Bernhardsson [38] na sua revisão reportou o bom desempenho dos AID em diferentes meios ácidos (ácido sulfúrico, ácido clorídrico, ácido fosfórico, ácido nítrico).

Na Figura 23, se apresenta a temperatura crítica de corrosão por pite (CPT) e a temperatura de corrosão em frestas (CCT) de vários AID comparados com graus austeníticos mais custosos. Por outro lado, a resistência à corrosão sob tensão e a resistência à corrosão generalizada são superiores às dos aços austeníticos convencionais.

Várias aplicações de AID em ambientes altamente corrosivos de indústrias químicas, de gás, papel, alimentícia e em trocadores de calor são reportadas [39][40][41], onde o melhor desempenho à corrosão foi experimentado por estes aços.

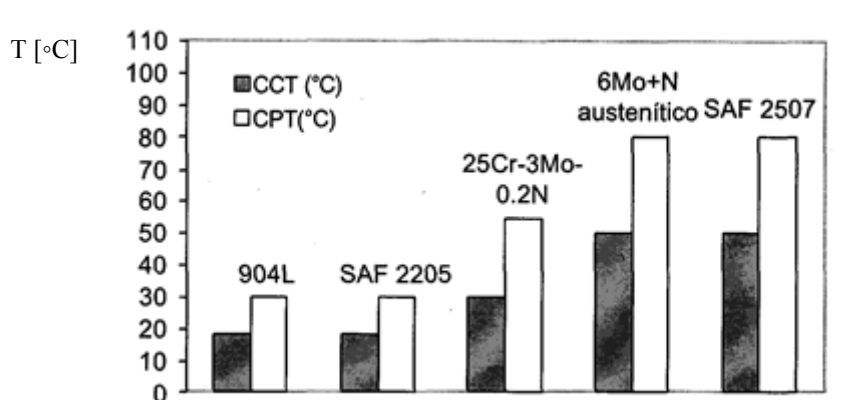


Figura 23 - Temperatura crítica de pite (CPT) e temperatura de corrosão em frestas (CCT) – dada em °C - em 6% FeCl3 (similar ao ensaio ASTM G48) [40].

A polarização potenciodinâmica é a técnica usada para obtenção de curvas de polarização e prevê a varredura contínua do potencial. Inicia-se a varredura ou no potencial de corrosão (potencial de circuito aberto), estabelecido ao imergir o material na solução, ou em potenciais onde há predominância de reações catódicas, com valores menores que o potencial de corrosão.

A Figura 24 mostra o esquema de uma curva de polarização típica para o aço inoxidável, submetido a meio ácido. Na região catódica, ou nos potenciais abaixo do potencial de corrosão ( $E^*$ ), a taxa de dissolução de metal é baixa, devido à predominância de reações catódicas, como a de evolução de hidrogênio ( $2H^+ + 2e = H_2$ ). Ao aumentar o potencial, ocorre a reversão de corrente, marcando o início do trecho anódico da curva. Este, subdividido em três partes - região ativa, passiva e transpassiva - representa a faixa de potencial na qual pode ocorrer a corrosão do metal ou reações de interface metal/solução, podendo haver redução ou oxidação de compostos da solução utilizada.

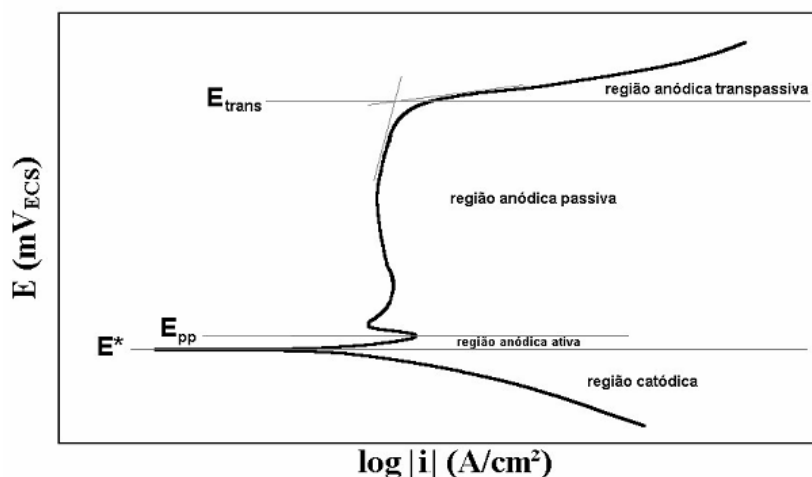
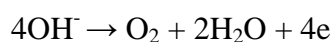
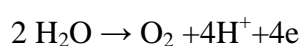


Figura 24 - Esquema de curva de polarização típica de aços inoxidáveis em meio ácido.  $E^*$ : potencial de corrosão.  $E_{pp}$ : potencial de início da passivação.  $E_{trans}$ : potencial de início da região anódica transpassiva [42]

Na região anódica ativa, a densidade de corrente cresce com o aumento de potencial, caracterizando uma faixa onde há ocorrência de corrosão. Em alguns metais, ao se atingir um máximo valor de corrente, devido à formação de películas aderentes ou estabilização de um equilíbrio, há uma redução da densidade de corrente. Este ponto marca o início da região anódica passiva, a qual, no caso dos aços inoxidáveis, ocorre a partir do potencial indicado por  $E_{pp}$ , e é caracterizado por baixa corrente e, portanto, baixa, ou praticamente nenhuma taxa de corrosão. Tal efeito só é possível pela formação da película passiva. SEDRIKS esquematiza um modelo de película passiva, mostrado na Figura 28: um filme de óxidos hidratados, de espessura próxima a de um gel, protege o metal do contato com a solução corrosiva. Quando ocorre a quebra desta película, expondo o metal base à solução, haverá a formação de íons metálicos, principalmente a base de cromo, que tendem a formar compostos intermediários do tipo  $\text{MOH}^+$ ; este tipo de composto é “capturado” por moléculas de água e se liga ao filme em forma de gel, havendo liberação de íons  $\text{H}^+$ , e isto marca a regeneração da película passiva. Quando ocorre a quebra da película passiva e a consequente passagem para a região anódica transpassiva ( $E_{trans}$ ), há um aumento na densidade de corrente causado pela desestabilização do equilíbrio ou da película passiva [6]. Nos aços inoxidáveis, as películas formadas predominantemente por  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  podem se dissolver na forma de íons cromato  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Pode ainda ocorrer a reação de evolução do oxigênio, de acordo com as reações [6]:



para meios básicos (Equação 8)



para meios ácidos e neutros (Equação 9)



SEDRIKS [6] ainda afirma que uma das causas da quebra da película passiva é a presença de íons cloreto, que podem substituir as moléculas da água nas regiões não recobertas (pontes  $\text{H}_2\text{O}-\text{M}-\text{OH}_2$ , mostradas na Figura 25, criando complexos cloreto/metalo, como segue na Figura 26. Estes complexos são solúveis e facilmente removidos da película, expondo mais uma vez o metal base ao meio corrosivo, liberando íons cloreto. É um processo auto catalítico e localizado de corrosão que origina, por exemplo, os pites.

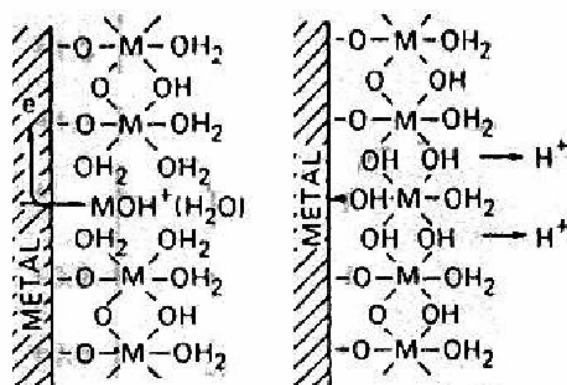


Figura 25 - Modelo de película passiva e repassivação [6].

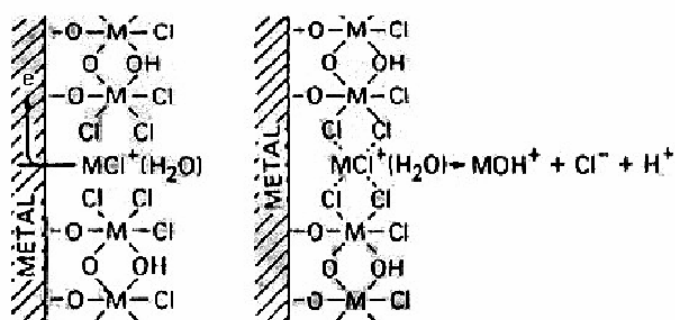


Figura 26- Quebra da película passiva pela ação de íons cloreto [6]

Na presença de íons agressivos e de baixa resistência do aço à corrosão, o potencial de pite (Epite - potencial eletroquímico onde se inicia o aparecimento de pites) ocorre em valores inferiores ao potencial de início da região transpassiva. Assim, quanto mais elevado é o potencial de pite, maior é a resistência do material à formação de pites de corrosão. O estudo mais aprofundado da corrosão localizada pode ser realizado através da análise de curvas de polarização cíclica do material, retratada na Figura 27.

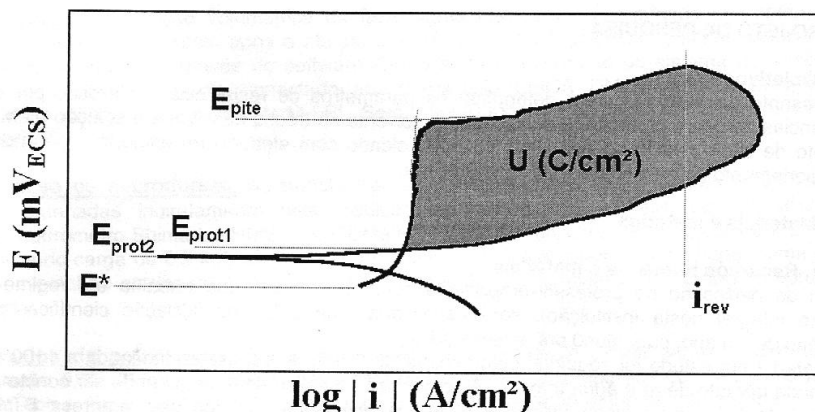


Figura 27- Esquema de curva de polarização cíclica de um aço inoxidável em solução contendo íons cloreto.  $E^*$ : potencial de corrosão.  $E_{prot1}$  e  $E_{prot2}$ : potencial de proteção.  $E_{pite}$ : potencial de pite.  $i_{rev}$ : densidade de corrente de reversão [41]

O ensaio começa no potencial de corrosão ( $E^*$ ) e caminha no sentido das setas. O potencial de pite ( $E_{pite}$ ) representa a resistência do material ao início da corrosão[6]. Quando há formação de pites, a densidade de corrente sofre um brusco aumento causado pela desestabilização das películas ou dos equilíbrios formados na região passiva. A varredura de potencial é revertida no momento em que se atinge a densidade de corrente de reversão ( $i_p$ ) previamente determinada. No momento em que a curva descendente cruza com a curva original, tem-se o chamado potencial de proteção ( $E_{prot1}$ ), caracterizado por ser o patamar máximo de possibilidade de corrosão, ou seja, abaixo deste valor não existe quebra da película passiva ou sua não-regeneração. No entanto, alguns estudiosos consideram como o potencial de proteção o potencial de reversão de corrente para valores catódicos ( $E_{prot2}$ ) [42].

#### 2.2.6 Soldagem dos aços inoxidáveis duplex e superduplex

Nos aços inoxidáveis duplex a presença de duas fases pode dificultar que estas fases sejam mantidas pelo efeito dos ciclos térmicos de soldagem. Nos ciclos térmicos, a temperatura varia desde a zona de fusão onde ocorrem fenômenos durante a solidificação até o metal adjacente à solda na zona afetada pelo calor onde ocorrem transformações no estado sólido.

As propriedades da solda dependem da composição química, do procedimento e processo de soldagem e do balanço entre a austenita e a ferrita na microestrutura. Este balanço pode ser ajustado pela alteração da composição química e pelo controle da temperatura durante a soldagem [43]. O principal objetivo quando aços inoxidáveis são unidos por

soldagem é manter sua excelente resistência à corrosão na zona fundida (ZF) e na zona termicamente afetada (ZTA).

#### **a) Energia de Soldagem**

Na soldagem a arco elétrico, o calor necessário para fundir os metais de base e de adição é gerado pelo arco elétrico. Esta energia -  $(IV/v_s)$ , onde:  $I$  = corrente transferida,  $V$  = tensão e  $v_s$  = velocidade de soldagem - determina não só o volume da poça de fusão, mas também o seu tempo de solidificação e as velocidades de resfriamento e aquecimento na junta soldada.

Nos aços inoxidáveis duplex UNS S32750 submetidos a soldagem com eletrodo ER317, a quantidade de ferrita na ZTA do aço soldado com passe único e aportes térmicos de baixa e média energia de soldagem é 4 vezes maior que a quantidade de austenita e o tamanho dos grãos ferríticos é maior que o tamanho dos grãos austeníticos. No caso da soldagem com passe único e aporte térmico com grande energia de soldagem, o tamanho dos grãos ferríticos e austeníticos é semelhante. Também se pode afirmar que a quantidade de austenita na ZTA do aço inoxidável duplex UNS S32750 com soldagem multipasse é maior que a quantidade de ferrita e o tamanho do grão austenítico é maior que o tamanho de grão ferrítico. Na soldagem multipasse, a dureza é homogênea porque os ciclos térmicos de soldagem restabelecem o equilíbrio entre a austenita e a ferrita. Na zona fundida, a estrutura de solidificação é mais refinada para baixa energia de soldagem [44].

#### **b) História Térmica**

A história térmica de uma junta soldada é composta pela repartição térmica em infinitos ciclos térmicos de soldagem. Esta é determinada pelas propriedades físicas do material, a temperatura inicial do metal de base, a geometria da junta, a energia de soldagem líquida e o formato da fonte de calor.

O ciclo térmico representa a variação da temperatura com o tempo, para um dado tempo da junta soldada. Ele está relacionado com a microestrutura nas diferentes regiões da junta soldada. A Figura 28 apresenta esquematicamente diversos ciclos térmicos e a linha tracejada une as temperaturas máximas de cada um dos ciclos. Percebe-se que, o ciclo térmico experimentado por um determinado ponto da junta soldada, depende, entre outras coisas, da sua posição relativa à fonte de calor.

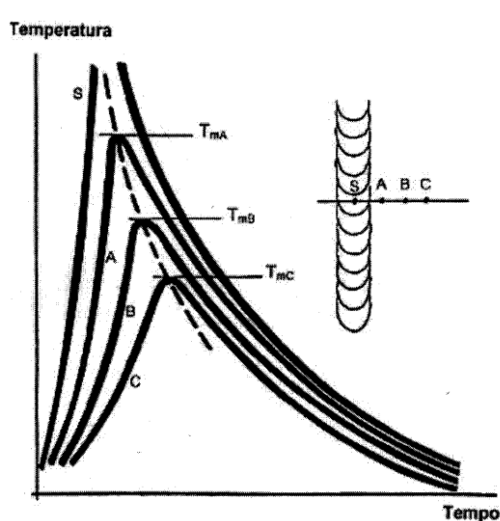


Figura 28 - Ciclos térmicos de soldagem experimentados por diferentes pontos da junta soldada [45]

Por repartição térmica, entende-se a variação da temperatura máxima dos ciclos térmicos em função da distância ao centro do cordão de solda. Ela determina a extensão da Zona Termicamente Afetada (ZTA). A Figura 29 apresenta esquematicamente a repartição térmica em uma junta topo-a-topo.

No caso de uma solda multipasse, a região da ZTA do passe da raiz (A) está sujeita a sucessivos ciclos térmicos, conforme mostrado na Figura 30. Analisando-se a figura, percebe-se uma diminuição na temperatura máxima do primeiro para o terceiro passe. Da mesma maneira, ocorre um aquecimento da chapa com a sequência de soldagem.

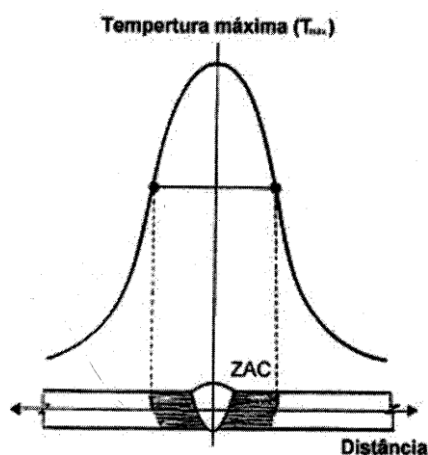


Figura 29 - Repartição térmica de uma junta soldada [45].

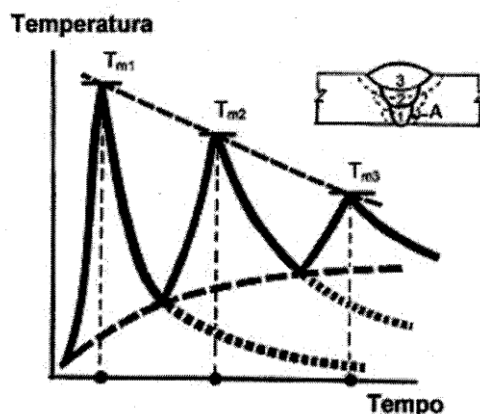


Figura 30 - Exemplos dos ciclos térmicos experimentados por um ponto da ZTA perto da raiz de uma solda multipasse topo-a-topo [45].

### c) Metalurgia da soldagem

Na soldagem de AID, a microestrutura varia desde a poça de fusão até o metal adjacente à solda como consequência da história térmica (ciclos térmicos e repartição térmica) experimentada. Na Figura 31, apresenta-se o diagrama esquemático que relaciona a repartição térmica com o diagrama de fase pseudobinário Fe-Cr-Ni com 70% Fe e as zonas presentes: zona fundida, zona de ligação e uma zona afetada pelo calor formada pela zona de crescimento de grão da ferrita, zona parcialmente transformada e o metal de base não afetado. A microestrutura final depende da velocidade de resfriamento a partir de cada temperatura máxima presente na repartição térmica.

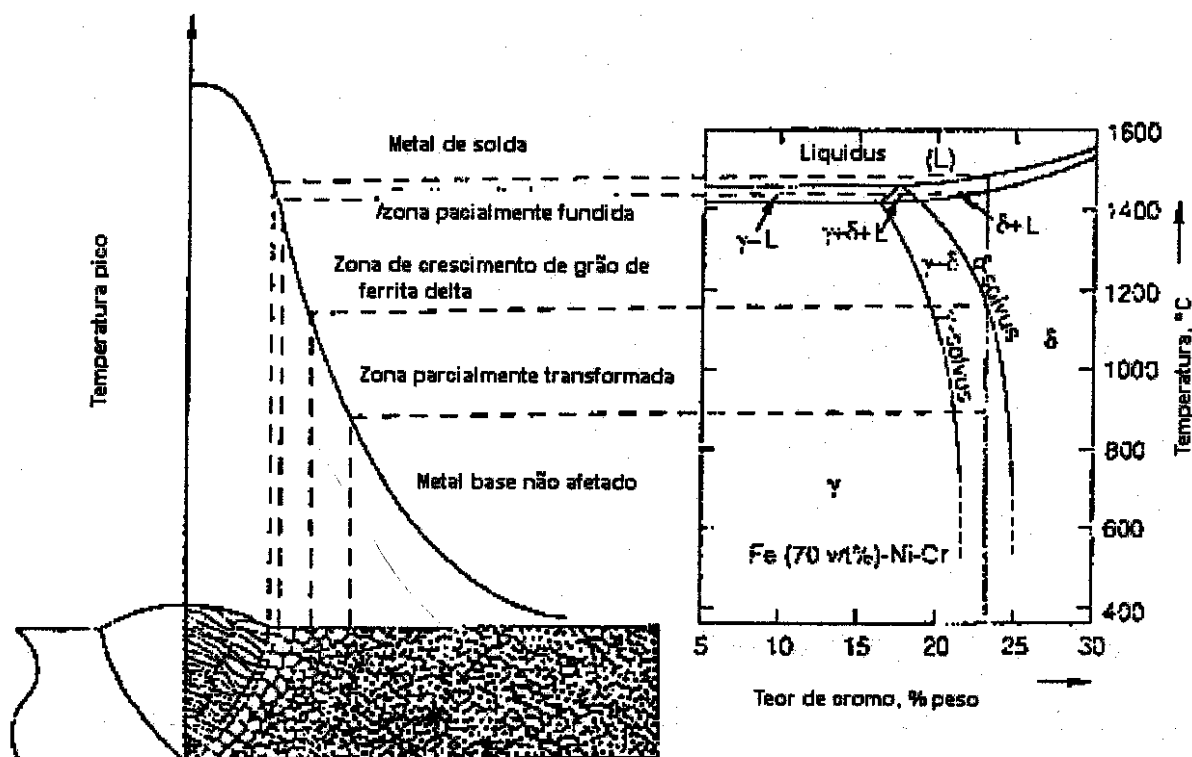


Figura 31 - Diagrama esquemático que define as diferentes zonas da junta soldada de acordo com a repartição térmica para um aço inoxidável duplex [45].

#### d) Transformações na poça de fusão durante a solidificação

Na poça de fusão, o balanço microestrutural austenita-ferrita é ajustado pela composição química. Ela pode ser controlada pelo metal de adição, pelos gases utilizados durante a soldagem, e pelas condições térmicas durante a soldagem. A solidificação pode ser baseada no diagrama pseudobinário Fe-Cr-Ni com 70% Fe apresentado na Figura 32. Os AID solidificam como ferrita em temperaturas próximas de 1450°C. A microestrutura permanece ferrítica até atingir a linha solvus da ferrita.

Durante o resfriamento no estado sólido, ocorre a precipitação de austenita em temperaturas menores que as da linha solvus da ferrita. A temperatura de início de precipitação depende da relação dos elementos estabilizadores da ferrita e da austenita. Quando esta relação é baixa, a transformação começa em temperaturas levemente abaixo do intervalo de solidificação. Nestas temperaturas, a difusão é bem rápida propiciando uma fração de austenita elevada. Quando a relação entre os elementos estabilizadores da ferrita e da austenita é alta, a precipitação de austenita começa em temperaturas mais baixas e é fortemente influenciada pela velocidade de resfriamento [2].

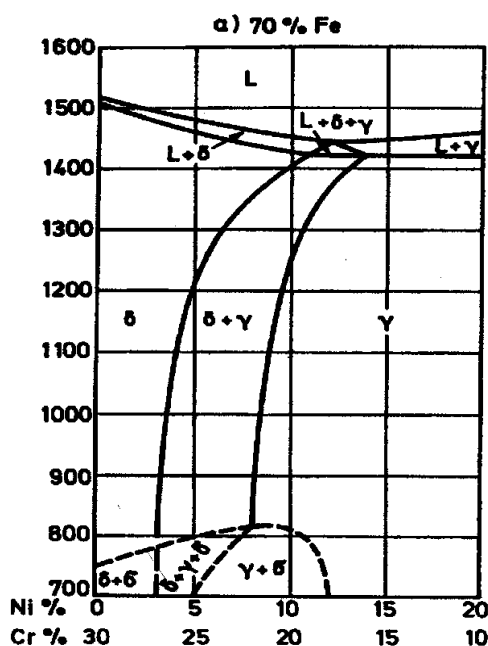


Figura 32 - Diagrama pseudobinário Fe-Cr-Ni com 70% Fe - Temperatura em °C [1]

A austenita começa a precipitar nucleando no contorno de grão ferrítico. A quantidade de austenita formada é função do tempo e da temperatura, produzindo-se uma maior fração volumétrica da austenita nas velocidades de resfriamento menores. Na poça de fusão, a microestrutura pode apresentar altos teores de ferrita [2] quando a soldagem for autógena. O teor de ferrita deve ser limitado já que altos teores de ferrita diminuem a tenacidade da junta [23]. A utilização de nitrogênio no gás de proteção e/ou metal de adição com teor de níquel elevado pode resolver este problema causado pela microestrutura da zona fundida.

#### e) Solidificação de aços inoxidáveis

O metal de solda dos aços inoxidáveis austeníticos geralmente tem estrutura duplex de austenita e ferrita delta. Experimentalmente tem sido demonstrado que um conteúdo de 4% de ferrita delta pode prever a fissuração a quente, sendo que ainda com 5% de ferrita delta o metal de solda pode apresentar fissuração a quente. Isto indica que ainda não está totalmente resolvido o problema da fissuração a quente, além de que a quantidade de ferrita delta não é o único parâmetro que deve de ser controlado [46][47].

Quando solidifica um aço inoxidável austenítico a primeira fase em ser formada pode ser a austenita ou ferrita delta. Muitos dos aços inoxidáveis de tipo comercial têm composição

química, em que a presença de ambas reações tem importância prática. A Figura 33 apresenta algumas das possíveis estruturas de solidificação. Nos casos 1 e 2 a primeira fase em precipitar é austenita, onde se observa que seu crescimento é em forma dendrítica.

Em ambos os casos precipita, no espaçamento interdendrítico, um eutético formado por austenita e ferrita delta. A ferrita delta interdendrítica pode transformar-se em forma parcial ou total em austenita secundária durante o resfriamento, gerando uma estrutura duplex ou totalmente austenítica no metal de solda (casos 1 e 2 da Figura 33).

Nos aços da série AISI/ASTM que tem uma relação entre o cromo equivalente e níquel equivalente menor que 1,48 ( $Cr_{eq}/Ni_{eq} < 1,48$ ) solidificam em austenita primaria. Sendo o cromo equivalente determinado por:  $Cr = \%Cr + \%Mo + \%0,5 Nb$ ; e o níquel equivalente  $Ni = \%Ni + 30\%C + 0,5 \%Mn$ . A morfologia da ferrita interdendrítica é do tipo vermicular, típica das estruturas de fundição. Impurezas como o enxofre aparecem segregadas fortemente na forma interdendrítica.

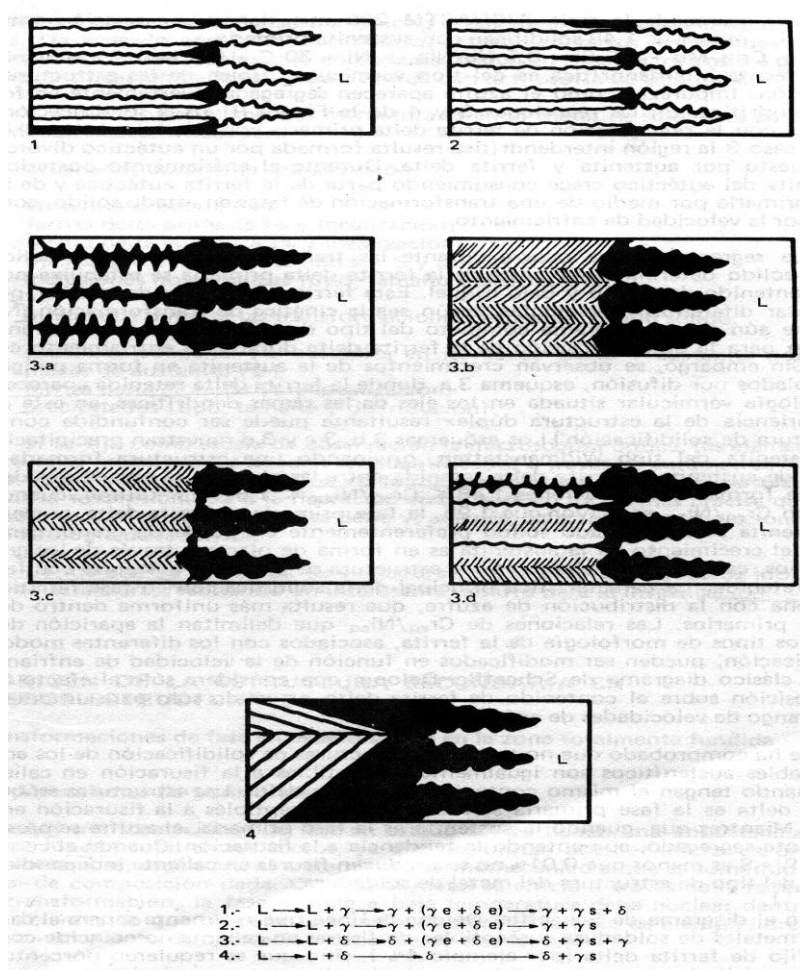


Figura 33 - Esquemas de estruturas de solidificação de aços inoxidáveis [46][47].



As segregações que ocorrem durante as transformações líquido-líquido e sólido-sólido determinam que parte da ferrita delta primária se estabilize pelo seu elevado teor de cromo e baixo teor de níquel. A ferrita delta interdendrítica, pode apresentar diferentes morfologias, segundo a cinética de transformação. Na Figura 33 a observa-se que o crescimento da austenita em forma poligonal, a que é controlada por difusão, onde a ferrita delta retida aparece com morfologia vermicular situada nos eixos das ramas dendríticas, neste caso, a estrutura duplex formada, pode ser confundida com uma estrutura de solidificação. Os esquemas da Figura 33 b, c e d mostram precipitações de austenita do tipo Widmanstätten, gerando uma estrutura formada por placas de austenita e ferrita delta retida entre as placas. As estruturas do caso 3 da Figura 33 se formam para relações  $1,48 \leq Cr_{eq}/Ni_{eq} \leq 1,95$ . Por último, quando a relação  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$  é maior que 1,95, a fase primária é ferrita delta, nucleando na austenita somente no estado sólido preferencialmente nos contornos de grão.

Geralmente o crescimento da austenita é em forma de placas através dos grãos primários, como mostra o caso 4 da Figura 33. O resultado é uma estrutura de placas de austenita com ferrita delta retida. A característica principal da solidificação em fase ferrítica se relaciona com a distribuição do enxofre, que resulta mais uniforme dentro dos grãos primários. As relações de  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$  que delimitam a aparição dos diferentes tipos de morfologias da ferrita, associados com as diferentes formas de solidificação, podem ser modificados em função da velocidade de resfriamento. O clássico diagrama de Schaeffler, que considera só o efeito da composição sobre o conteúdo de ferrita delta, é válida só para uma determinada faixa de velocidades de resfriamento.

Foi verificado que não em todas as estruturas de solidificação dos aços inoxidáveis austeníticos pode ocorrer fissuração a quente, ainda que tenham o mesmo conteúdo de ferrita delta. As estruturas menos suscetíveis são aquelas em que a ferrita delta é a fase primária. No caso em que a estrutura austenítica na fase primária o enxofre apresenta-se altamente segregada, aumentando a tendência à fissuração a quente. Sendo que quando o conteúdo de P + S é menor que 0,01% não se produz fissuras a quente, seja estrutura primária de ferrita ou austenita na solda. Para o aço inoxidável superduplex UNS S32750 soldado com eletrodo austenítico ER317 através do processo TIG, na zona fundida a estrutura de solidificação é mais refinada para baixa energia de soldagem.[44]. No diagrama Schaeffler, a linha que realmente separa o campo dos metais de solda suscetíveis de trincas a quente não coincide com um valor fixo de ferrita delta (por exemplo, 4%), aumentado seu teor na medida em que aumentam os valores de níquel e cromo equivalente. Para evitar a trinca a quente nos procedimentos de soldagem se especifica o teor de ferrita delta admissível, indicando sua

provável presença através dos diagramas de Schaeffler e de DeLong ou por meios magnéticos ou metalográficos, conforme a Figuras 34 e 35.

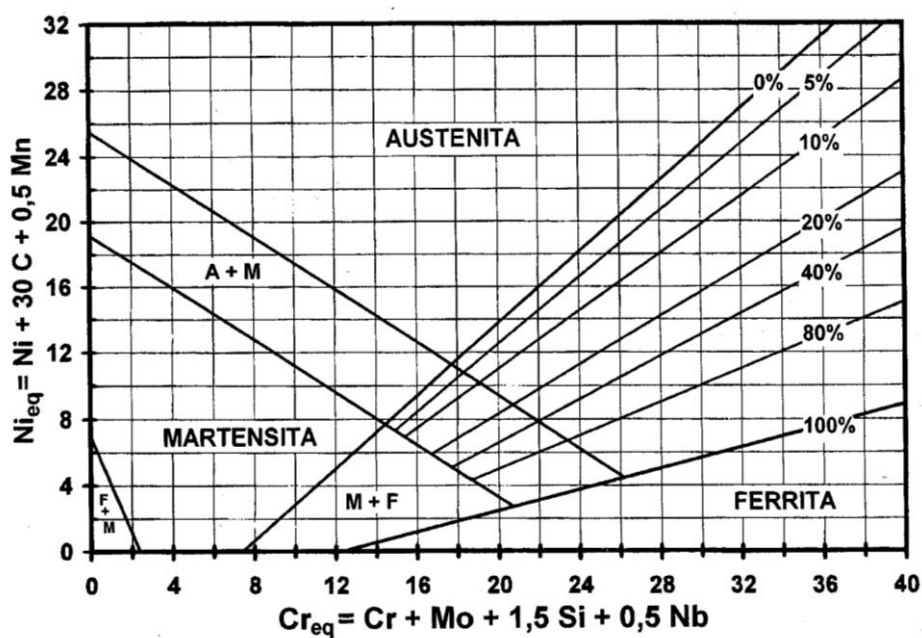


Figura 34 – Diagrama de Schaeffler [8].

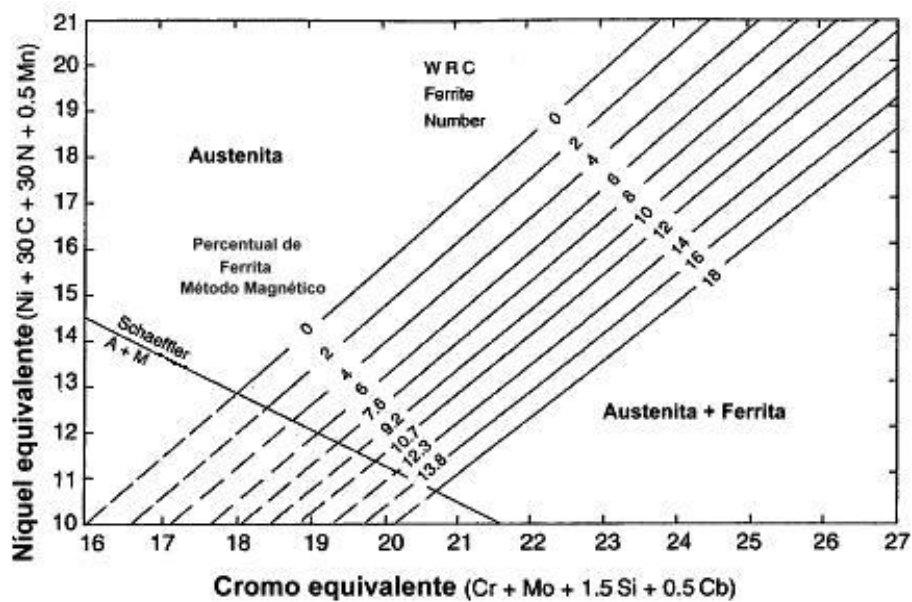


Figura 35 – Diagrama de DeLong [8].

Principais elementos estruturais presentes no metal de solda de aços austeníticos:

→ originados durante a solidificação

- austenita primária (%)
- ferrita delta primária (% e localização)
- ferrita delta eutética (% e localização)
- microsegregação (conteúdo de P + S e distribuição)
- inclusões não metálicas (tipo, tamanho e distribuição).

→ Originados durante as transformações de fase em estado sólido

- austenita poligonal (% de austenita em contorno de grão + austenita poligonal)
- placas de austenita (%)
- ferrita delta globular (% e localização)

#### **f) Transformações na zona termicamente afetada (ZTA)**

Na zona termicamente afetada (ZTA) o balanço microestrutural austenita-ferrita é determinado somente pelas condições de aquecimento e resfriamento, pela temperatura máxima atingida e pelo tempo de permanência nessa temperatura. Eles são consequência de fatores como: espessura do material, energia da soldagem transferida, temperatura de pré-aquecimento e temperatura de interpasses. As transformações no estado sólido podem envolver a dissolução parcial da austenita e dos precipitados durante o aquecimento, e a formação da austenita e precipitados durante o resfriamento em contorno de grão ferrítico e em alguns sítios intragranulares. As transformações na ZTA podem ser explicadas com a ajuda do diagrama apresentado na Figura 36, para um ponto aquecido a uma temperatura maior que a solvus da ferrita [48].

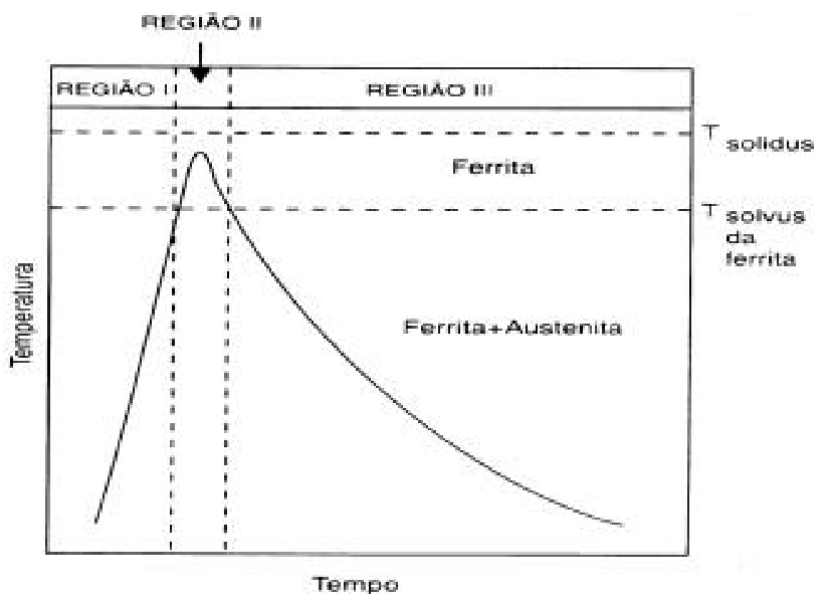


Figura 36 - Ciclo térmico na ZAC para temperatura acima da solvus na ferrita [48].

Na região I, as mudanças microestruturais são dominadas pela dissolução de austenita e os precipitados presentes no material base. Assim, um aquecimento rápido retarda a dissolução da austenita e dos precipitados, enquanto o aquecimento lento permitirá a completa dissolução da austenita em temperaturas próximas à temperatura solvus. Na região II, representa-se a porção do ciclo térmico que passou completamente ao campo ferrítico, que é adjacente à linha de fusão, e predomina o crescimento de grão ferrítico. Na região III, onde ocorre o resfriamento abaixo da linha solvus, as mudanças microestruturais incluem a re formação de austenita e a precipitação de fases intermetálicas, como produto da velocidade de resfriamento, que é relacionado ao tempo de resfriamento.

A quantidade de ferrita presente na ZTA na temperatura ambiente é função da velocidade de resfriamento no intervalo de temperatura entre 1200 e 800°C pode ser predito usando-se a mesma equação que se usa para  $t_{8/5}$  dos modelos de fluxo de calor existentes, como foi verificado por Terasaki e Gooch [48] o erro é de aproximadamente 15% com relação às medidas experimentais.

Quanto mais altas as temperaturas e maior o tempo de exposição às mesmas, maiores são as possibilidades de transformação da estrutura bifásica dos AID e AISD. Portanto, para a soldagem desses aços, é recomendada a utilização de processos de soldagem de baixa energia térmica, como o Processo de Soldagem TIG.

Nos aços inoxidáveis superduplex UNS S32750 soldados com eletrodo austenítico ER 317, a soldagem em passe único promove aumento da dureza na ZTA quanto maior a energia

de soldagem aplicada, dentro de certos limites. Também se pode afirmar que, para o mesmo aço, a ciclagem térmica entre 400 e 750°C de amostras soldadas com baixa energia de soldagem provoca aumento da dureza na ZTA após 1 e 5 ciclos, sendo que o aumento da dureza é maior após 1 ciclo térmico. Com média energia de soldagem, com 1 e 5 ciclos térmicos, a dureza apresenta-se superior na ZTA se comprado com a ZTA da mesma amostra de aço não submetida a ciclos térmicos. Para alta energia de soldagem, após 1 ciclo térmico, a dureza diminui e após 5 ciclos, aumenta na ZTA. Para o mesmo aço, soldado sob as mesmas condições, o tamanho dos grãos austeníticos é maior que o tamanho dos grãos ferríticos para amostras cicladas uma vez. Com 5 ciclos térmicos, o tamanho de grão ferrítico e austenítico torna-se semelhante. [44].

Considerando o aço inoxidável superduplex UNS S32750 soldado com eletrodo austenítico ER 317, pode-se afirmar que quantidade de austenita na ZTA do aço soldado com passe único e alta energia de soldagem é maior que a quantidade de ferrita e o tamanho do grão austenítico é maior que o tamanho de grão ferrítico para o aço submetido a 1 e 5 ciclos térmicos entre 400 e 750°C. Quando a amostra, do mesmo aço sob as mesmas condições de soldagem é submetida a 5 ciclos térmicos, a quantidade de ferrita torna-se menor que a quantidade de austenita e o tamanho de grão austenítico é menor que o grão ferrítico [44].

O aço inoxidável superduplex UNS S3270 (somente metal de base) não submetido a ciclos térmicos possui maior quantidade de austenita que ferrita e os grãos de austenita são maiores. Quando o metal de base é submetido a 1 ciclo térmico entre 400 e 750°C a quantidade de ferrita resultante é maior que a quantidade de austenita e o tamanho dos grãos austeníticos continua sendo maior. Depois de submetido a 5 ciclos térmicos, a proporção de ferrita e austenita retorna aos valores do metal de base não submetido a ciclos térmicos e o tamanho dos grãos ferríticos diminui em relação ao metal de base não submetido a ciclos térmicos, sendo que o grão austenítico é maior que o grão ferrítico. [44].

Na soldagem multipasse do aço inoxidável superduplex UNS S32750 soldado com eletrodo austenítico ER317, a dureza é homogênea porque os ciclos térmicos de soldagem restabelecem o equilíbrio entre a austenita e a ferrita. A estrutura de solidificação é mista para 1 e 5 ciclos térmicos entre 400 e 750°C. O efeito dos ciclos térmicos de soldagem produz queda na dureza, tanto no passe de raiz, como nos passes de enchimento. A dureza na amostra submetida à soldagem multipasse não apresenta variação na zona fundida e na ZTA. A estrutura do metal base após ciclagem térmica apresenta precipitação de nitretos de cromo no interior dos grãos austeníticos e aumenta com o aumento da energia de soldagem. [44].

### 2.2.7 Processo de soldagem TIG

Um dos processos normalmente utilizados na soldagem dos AID e AISD é o processo TIG (Tungsten Inert Gas), por ser um processo que permite controlar de forma mais precisa a energia imposta durante a soldagem. O processo TIG utiliza como fonte de calor um arco elétrico mantido entre um eletrodo não consumível de tungstênio e a peça a soldar. A proteção da região da soldagem é feita por um fluxo de gás inerte. A soldagem pode ser feita com ou sem metal de adição.

Os equipamentos necessários para a soldagem manual pelo processo TIG são mostrados na Figura 37. A fonte de energia é sempre de corrente constante e pode ser gerador, retificador ou transformador, dependendo do metal a ser soldado. A unidade de alta frequência é fundamental para a soldagem em corrente alternada, e deve ter intensidade regulável e controle de pré e pós-vazão do gás inerte, quando não incluído na fonte de energia. A tocha TIG é o dispositivo que fixa o eletrodo de tungstênio, conduz a corrente elétrica e proporciona a proteção gasosa necessária à região circundante do arco elétrico e à poça de fusão [50].



Figura 37 – Ponta da tocha do processo de soldagem TIG [50].

As variáveis do processo para a qualificação conforme a norma ASME – Seção IX que são consideradas essenciais: metal-base, metal de adição, pré-aquecimento, tipo de gás de proteção [51]. A energia de soldagem está relacionada com a Tensão, a Corrente e a

Velocidade de soldagem. No caso de corrente contínua a energia de soldagem é dada pela equação 8 [51]:

$$H = \frac{60 \cdot V \cdot I}{v} \quad (\text{Equação 10})$$

onde: H = Energia de soldagem (J/cm)

V = Tensão de soldagem (V)

I = Corrente de soldagem (A)

v = velocidade de soldagem (cm/min)

#### a) Gases de proteção

Os gases mais utilizados na soldagem TIG são o argônio, o hélio ou suas misturas. A pureza do gás de proteção de ser 99,99% para qualquer dos gases. A Tabela 7 mostra a características desses gases.

Tabela 7 - Características dos gases de proteção utilizados no processo TIG [51].

<b>Argônio</b>	<b>Hélio</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Baixa tensão de arco</li> <li>- Menor penetração</li> <li>- Adequado à soldagem de chapas finas</li> <li>- Soldagem manual devido ao pequeno gradiente de tensão</li> <li>- Maior ação de limpeza</li> <li>- Arco mais estável</li> <li>- Fácil abertura do arco</li> <li>- Utilizado em CC e CA</li> <li>- Custo reduzido</li> <li>- Vazão para proteção pequena</li> <li>- Maior resistência à corrente de ar lateral</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Elevada tensão de arco</li> <li>- Maior penetração</li> <li>- Adequado à soldagem de grandes espessuras</li> <li>- Soldagem automática</li> <li>- Menor ação de limpeza</li> <li>- Arco menos estável</li> <li>- Dificuldade na abertura do arco</li> <li>- Custo elevado</li> <li>- Vazão para proteção de 2 a 3 vezes maior que argônio</li> <li>- Menor resistência à corrente de ar lateral</li> </ul>

Para soldagem de aços inoxidáveis utilizando o processo TIG, utiliza-se o gás argônio com corrente contínua polaridade direta ou hélio também com corrente contínua polaridade direta. A característica da soldagem é um arco estável e de fácil controle, apresentando uma grande penetração [28]. A Figura 38 mostra os tipos de junta para soldagem TIG de aço inoxidável na posição plana com proteção de argônio.

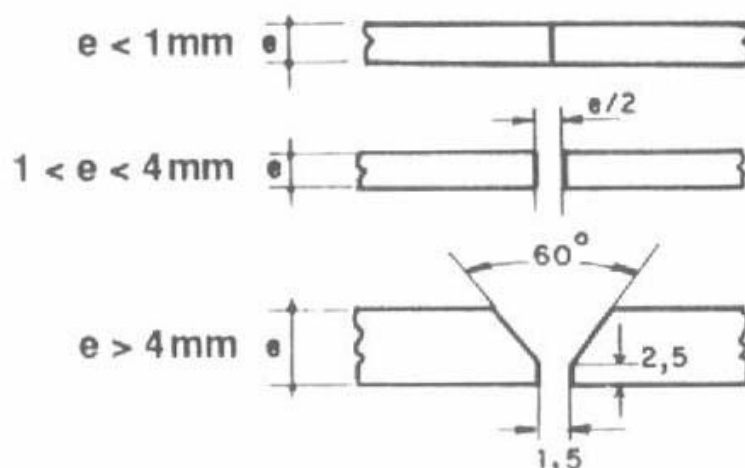


Figura 38 – Preparação da junta para soldagem de aço inoxidável [28].

### b) Metal de Adição

Metais de adição estão disponíveis numa ampla faixa de ligas. Geralmente a composição química de metais de adição têm limites de tolerância muito inferiores aos de metal de base do mesmo tipo e custo bem mais elevado. Eles são classificados de acordo com sua composição química e com as propriedades mecânicas do metal depositado. A escolha do metal de adição para uma determinada aplicação é feita em função da composição química e das propriedades mecânicas desejadas para a solda. Em geral se usa metal de adição similar ao metal de base, mas não necessariamente idêntico. A Tabela 8 mostra a composição química de arames e varetas de algumas classes de aço inoxidável conforme a AWS A5.9-93 [52]. A Tabela 9 mostra as propriedades mecânicas do metal da solda para os aços ao cromo e Cr-Ni [52].



Tabela 8 - Composição química de arames e varetas de algumas classes de aço inoxidável conforme a AWS A5.9-93 [52].

Classificação AWS	Composição química (% em peso)									
	C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	P	S	N	Cu
ER209	0,05	20,5- 24,0	9,5- 12,0	1,5- 3,0	4,0- 7,0	0,9	0,03	0,03	0,10- 0,30	0,75
ER218	0,1	16,0- 18,0	8,0- 9,0	0,75	7,0- 9,0	3,4- 4,5	0,03	0,03	0,08- 0,18	0,75
ER307	0,04- 0,14	19,5- 22,0	8,0- 10,7	0,5- 1,5	3,3- 4,75	0,3- 0,65	0,03	0,03	-	0,75
ER308	0,08	19,5- 22,0	9,0- 11,0	0,75	1,0- 2,5	0,3- 0,65	0,03	0,03	-	0,75
ER308H	0,04- 0,08	19,5- 22,0	9,0- 11,0	0,50	1,0- 2,5	0,3- 0,65	0,03	0,03	-	0,75
ER308L	0,03	19,5- 22,0	9,0- 11,0	0,75	1,0- 2,5	0,3- 0,65	0,03	0,03	-	0,75
ER308Mo	0,08	18,0- 21,0	9,0- 12,0	2,0- 3,0	1,0- 2,5	0,3- 0,65	0,03	0,03	-	0,75
ER308Si	0,08	19,5- 22,0	9,0- 11,0	0,75	1,0- 2,5	0,3- 0,65	0,03	0,03	-	0,75
ER309	0,12	23,0- 25,0	12,0- 14,0	0,75	1,0- 2,5	0,3- 0,65	0,03	0,03	-	0,75
ER309L	0,03	23,0- 25,0	12,0- 14,0	0,75	1,0- 2,5	0,3- 0,65	0,03	0,03	-	0,75
ER310	0,08- 0,15	25,0- 28,0	20,0- 22,5	0,75	1,0- 2,5	0,3- 0,65	0,03	0,03	-	0,75
ER312	0,15	28,0- 32,0	8,0- 10,5	0,75	1,0- 2,5	0,3- 0,65	0,03	0,03	-	0,75
ER316	0,08	18,0- 20,0	11,0- 14,0	2,0- 3,0	1,0- 2,5	0,3- 0,65	0,03	0,03	-	0,75
ER317	0,08	18,5- 20,5	13,0- 15,0	3,0- 4,0	1,0- 2,5	0,30- 0,65	0,03	0,03	-	0,75

Tabela 9 - Propriedades mecânicas do metal de solda para aços ao cromo e Cr-Ni [52]

<b>Classificação AWS</b>	<b>Limite de resistência (MPa)</b>	<b>Alongamento min. (%)</b>
E209	690	15
E219	620	15
E240	690	15
E307	590	30
E308	550	35
E308H	550	35
E308L	520	35
E308Mo	550	35
E308MoL	520	35
E309	550	30
E309L	520	30
E309Cb	550	30
E309Mo	550	30
E310	550	30
E310H	620	10
E310Cb	550	25
E310Mo	550	30
E312	660	22
E316	520	30
E317	550	30

### c) Soldabilidade dos Aços Inoxidáveis

Para que a escolha do processo de soldagem seja baseada no tipo de material, deve-se ter em mente as seguintes características: propriedades físicas (condutividade térmica, coeficiente de expansão térmica linear), ponto de fusão (temperatura liquidus), reatividade do material com o ar e prováveis fragilizações do material durante a soldagem.

Materiais com condutividade térmica elevada como o cobre e o alumínio dissipam muito calor da junta para o metal base quando comparados aos aços carbono, aços inoxidáveis e ao titânio. Associando-se essa característica à espessura da chapa, fica praticamente impossível utilizar um processo de soldagem a gás para o cobre, por exemplo. Isso significa

que a fonte de calor utilizada deve produzir uma quantidade mínima de energia térmica no local, para fundir as faces do chanfro.

O coeficiente de expansão térmica linear é importante para as soldagens de materiais dissimilares e também para os fenômenos de tensão residual e distorção de estruturas metálicas. De uma maneira bem simplificada, a tensão residual é diretamente proporcional ao módulo de elasticidade ( $E$ ), coeficiente de expansão térmica linear ( $k$ ) e a diferença entre a temperatura de fusão (liquidus) e a temperatura ambiente. Baseando-se neste fato, o aço carbono ( $E = 211 \text{ GPa}$ ,  $k = 12,1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $T_f = 1535^\circ\text{C}$ ), o aço inox ferrítico ( $E = 193 \text{ GPa}$ ,  $k = 11,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $T_f = 1510^\circ\text{C}$ ), o aço inox austenítico ( $E = 200 \text{ GPa}$ ,  $k = 18,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $T_f = 1450^\circ\text{C}$ ) e as ligas de titânio ( $E = 120 \text{ GPa}$ ,  $k = 8,9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $T_f = 1678^\circ\text{C}$ ) são mais susceptíveis aos fenômenos de tensão residual e distorção ocorridos durante a soldagem que o alumínio ( $E = 70 \text{ GPa}$ ,  $k = 23,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $T_f = 660^\circ\text{C}$ ).

Metais e ligas com ponto de fusão muito elevados (Ti, Nb, Mo e W), que podem ser elementos de liga dos aços inoxidáveis, também apresentam restrições com relação ao tipo de fonte de calor utilizada para fundi-los. Se esse fator for associado à capacidade do material de reagir facilmente com o oxigênio, hidrogênio, nitrogênio e carbono, surgem restrições com relação à presença de escória no processo de soldagem ou à utilização de processos com gás de proteção considerado ativo para o material a ser soldado. Por exemplo, para a soldagem do titânio recomenda-se um gás de proteção com teores baixos de umidade e procura-se durante a soldagem minimizar a contaminação da atmosfera do arco com o ar. Outro exemplo é a falta de proteção na raiz do cordão de solda dos aços inoxidáveis. Caso a raiz esteja exposta ao meio, haverá uma queima local de cromo, identificada por uma aparência preta e bastante rugosa. Esta região pode ser removida facilmente com uma lixadeira sem alterar a aparência do cordão. Apesar de não apresentar nenhuma diferença com relação à parte sã do aço inoxidável, a resistência à corrosão fica bastante reduzida [27].

Com relação a mudanças nas propriedades mecânicas e de corrosão durante a soldagem, a escolha do tipo de fonte de energia também é importante. Quanto mais concentrada for a fonte, menor será a extensão da região aquecida e, conseqüentemente, menores serão as mudanças nas propriedades da junta. A concentração da fonte de energia é medida pela potência específica ( $\text{W/m}^2$ ). A potência específica dos processos TIG, plasma e MIG é da ordem de  $10^4 \text{ W/m}^2$ , enquanto que para a soldagem oxigás obtém-se valores da ordem de  $10^2 \text{ W/m}^2$ . A Figura 39 apresenta esquematicamente as potências específicas dos processos de soldagem citados.

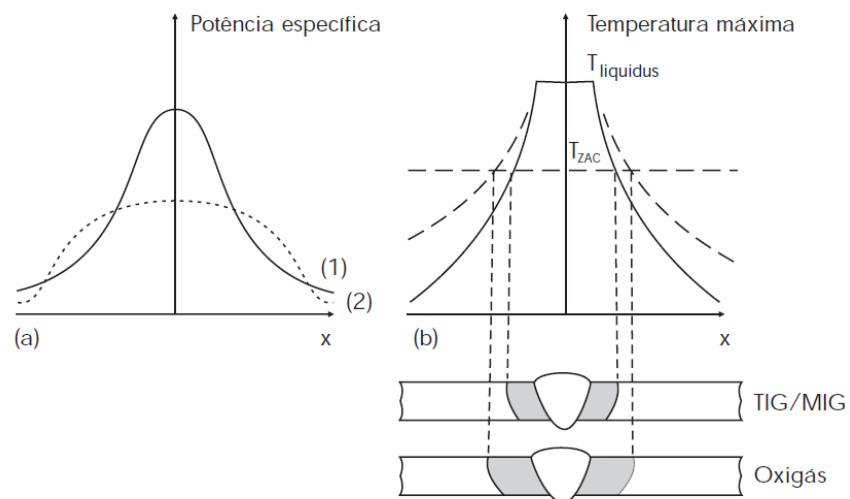


Figura 39 - (a) Potência específica dos processos de soldagem TIG e MIG(1) e oxigás (2) e (b) Relação com a extensão da zona afetada pelo calor [27].

### 3 OBJETIVOS

Esta tese tem como objetivo estudar o efeito dos parâmetros de soldagem do aço inoxidável superduplex UNS S32750, com relação à microestrutura, resistência mecânica medida por ensaios de impacto e variação da microdureza. Pretende-se também avaliar o efeito da exposição entre 200°C e 400°C durante vários ciclos (ciclagem térmica das uniões soldadas), principalmente na zona termicamente afetada com relação aos efeitos provocados nas amostras com relação à corrosão por formação de pites neste tipo específico de aço inoxidável. Para alcançar estes objetivos foram realizadas as seguintes atividades:

- a) Caracterizar as propriedades mecânicas do material base e junta soldada – AISD – tubo como fabricado – dureza e resistência ao impacto;
- b) Verificar as variações microestruturais e dureza na ZTA na soldagem passe simples do AISD UNSS 32750 utilizando diferentes energias de soldagem;
- c) Correlacionar as mudanças microestruturais que ocorrem durante a soldagem passe simples e após a ciclagem térmica e
- d) Verificar, através de ensaios de corrosão, o efeito da corrosão na zona fundida, zona termicamente afetada e metal de base, em todas as condições de soldagem e ciclagem térmicas realizadas durante este trabalho.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA SOLDADOS

O material utilizado neste trabalho foi fornecido pela empresa SANDVIK DO BRASIL na forma de tubo de aço superduplex 170 mm de diâmetro externo, 8 mm de espessura de parede e 910 mm de comprimento. A composição química deste aço está apresentada na Tabela 10. As propriedades mecânicas do aço superduplex UNS S 32750 encontram-se na Tabela 11. Na soldagem foram utilizados eletrodos revestidos austeníticos AISI 308. A composição do eletrodo também está designada na Tabela 12.

Tabela 10 – Composição química (% massa) da liga em estudo [SANDVIK DO BRASIL]

<b>Tipo</b>	<b>%Cr</b>	<b>%Ni</b>	<b>%Mo</b>	<b>%N</b>	<b>%C</b>	<b>%Mn</b>	<b>%Si</b>	<b>%P</b>	<b>%S</b>	<b>Bal.</b>
UNS S32750 (SAF 2507)	24,95	6,91	3,79	0,26 3	0,015	0,43	0,26	0,017	0,001	Fe

Tabela 11 – Propriedades mecânicas típicas do aço UNS S32750 à temperatura ambiente [SANDVIK DO BRASIL]

<b>Aço</b>	<b>UNS</b>	<b>Estrutura</b>	<b>Limite Resistência MPa</b>	<b>Limite Escoamento MPa</b>	<b>Alongamento (%)</b>	<b>Dureza Vickers (Max)</b>
SAF 2507	S 32750	Superduplex	800 - 1000	550	25	290

Tabela 12– Composição química (% em massa) do material em estudo e do eletrodo utilizado.

<b>Elemento</b>	<b>Metal base</b>	<b>Eletrodo – ER308</b>
Cr	25,0	19,5 - 22,0
Ni	7,0	9,0 - 11,0
Mo	3,8	0,75
Mn	0,5	1,0 - 2,5
N	0,27	-
C	0,03	0,08
Si	0,3	0,3 - 0,65
Fe	Balanço	

A soldagem do aço UNS S32750 foi realizada pelo processo GTAW [TIG]. A soldagem foi realizada no Laboratório de Soldagem do Departamento de Engenharia Mecânica da PUCPR. As amostras foram soldadas com um único passe através de simples deposição. Foi utilizado o processo GTAW [TIG] por ser recomendado pelo fabricante do aço (SANDVIK DO BRASIL).

#### 4.1.1 Metal de Adição

Para a soldagem, selecionado o eletrodo AISI 308 porque o nitrogênio presente na sua composição aliado à proteção gasosa com argônio elimina ou minimiza a contaminação por nitrogênio durante a soldagem. Na Tabela 13, encontram-se as composições químicas dos eletrodos considerados.

Tabela 13 – Composição química do metal de adição ER308 [53].

<b>Classificação</b>	<b>%C</b>	<b>%Cr</b>	<b>%Ni</b>	<b>%Mo</b>	<b>%Mn</b>	<b>%Si</b>	<b>%P</b>	<b>%S</b>	<b>%Cu</b>	<b>%Nb</b>
ER308	0,08	19,5-22,0	9,0-11,0	0,75	1,0-2,5	0,3-0,65	0,03	0,03	-	0,75
ER307	0,04-0,14	19,5-22,0	8,0-10,7	0,5-1,5	3,3-4,75	0,3-0,65	0,03	0,03	-	0,75
ER317	0,08	18,5-20,5	13,0-15,0	3,0-4,0	1,0-2,5	0,30-0,65	0,03	0,03	-	0,75

#### 4.1.2 Determinação do procedimento e parâmetros de soldagem

Parâmetros de soldagem do processo GTAW: Corrente, tensão, fluxo de gás argônio e velocidade de soldagem. Procedimento: Substrato se preaquecimento A Tabela 14 relaciona os parâmetros de soldagem para os 3 conjuntos de amostras (cada um contendo 3 amostras): Conj. de Amostras 1, Conj. de Amostras 2 e Conj. de Amostras 3. Estes parâmetros foram selecionados de forma experimental mediante testes conduzidos de forma manual no processo de uma solda estável para determinar as três condições de soldagem selecionadas.

Tabela 14 – Parâmetros de soldagem para os aportes térmicos de 0,8, 1,3 e 3,4 kJ/mm.

<b>Aporte Térmico (kJ/mm)</b>	<b>Corrente (A)</b>	<b>Tensão (V)</b>	<b>Fluxo de Gás Argônio (l/s)</b>	<b>Velocidade de Soldagem (cm/min)</b>
0,8	92	10,4	18	7,2
1,3	143	12,6	22	8,4
3,4	283	20,4	22	10,2

#### 4.1.3 Preparação das amostras soldadas

Neste processo, 36 amostras foram soldadas e divididas em 3 conjuntos onde cada conjunto foi composto de 12 amostras. Cada conjunto foi submetido a parâmetros de soldagem diferentes denominados parâmetros 1, 2 e 3.

#### 4.2 CICLAGEM TÉRMICA

O objetivo da ciclagem térmica é verificar o comportamento das uniões soldadas simulando condições de serviço, principalmente com relação à possível formação das fases  $\chi$  e  $\alpha'$ . O ensaio de ciclagem térmica foi realizado no Laboratório de Caracterização e Ensaios dos Materiais – LACEM, em forno marca LINN ELEKTROTHERM. Seguiu-se o seguinte procedimento: 4 amostras de cada conjunto de 12 não serão submetidas a ciclos térmicos, 4 amostras de cada conjunto de 12 serão submetidas a 1 ciclo térmico e 4 amostras de cada conjunto de 12 serão submetidas a 5 ciclos térmicos;

A representação das amostras submetidas à ciclagem térmica pode ser observada através da Tabela 15.

Tabela 15 – Representação do número de amostras submetidas e não submetidas a ciclos térmicos

	<b>Aporte térmico</b>		
<b>Número de ciclos térmicos entre 200 e 400°C</b>	<b>0,8 kJ/mm</b>	<b>1,3 kJ/mm</b>	<b>3,4 kJ/mm</b>
<b>1</b>	4 amostras	4 amostras	4 amostras
<b>5</b>	4 amostras	4 amostras	4 amostras
<b>Nenhum</b>	4 amostras	4 amostras	4 amostras



A cada ciclo, 3 conjuntos de 4 amostras submetidas aos parâmetros de soldagem 1, 2 e 3 (citados na Tabela 14) foram aquecidos de 200 até 400°C, permanecendo nesta temperatura por 1 h. Esta faixa de temperatura foi escolhida com o objetivo de reproduzir as condições severas de trabalho dos aços, considerando que uma potencial aplicação no processo de refino de petróleo pode atingir picos de temperatura de até 400°C. As amostras foram submetidas a um resfriamento lento (resfriamento ao forno) até a temperatura ambiente.

Após o primeiro ciclo, que pode ser observado na Figura 40, foi retirada do forno uma amostra de cada conjunto de quatro das que foram soldadas com os aportes térmicos 0,8; 1,3 e 3,4 kJ/mm. Estas sofreram resfriamento lento (em forno) até que atingissem a temperatura ambiente.

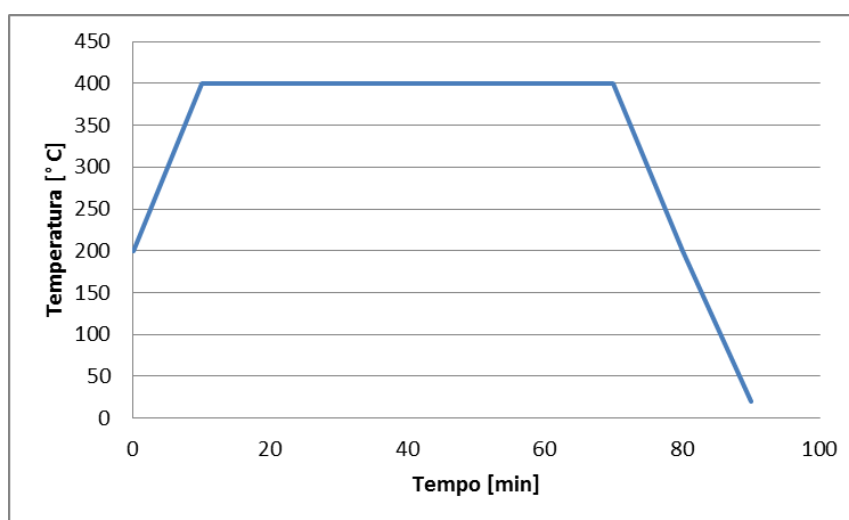


Figura 40 - Representação de 1 ciclo térmico.

Quatro amostras de cada conjunto sofreram 5 ciclos térmicos ininterruptos, conforme a Figura 41, e quatro amostras de cada não passaram por nenhum ciclo térmico, permanecendo no estado de “como soldadas”, conforme a Tabela 16.

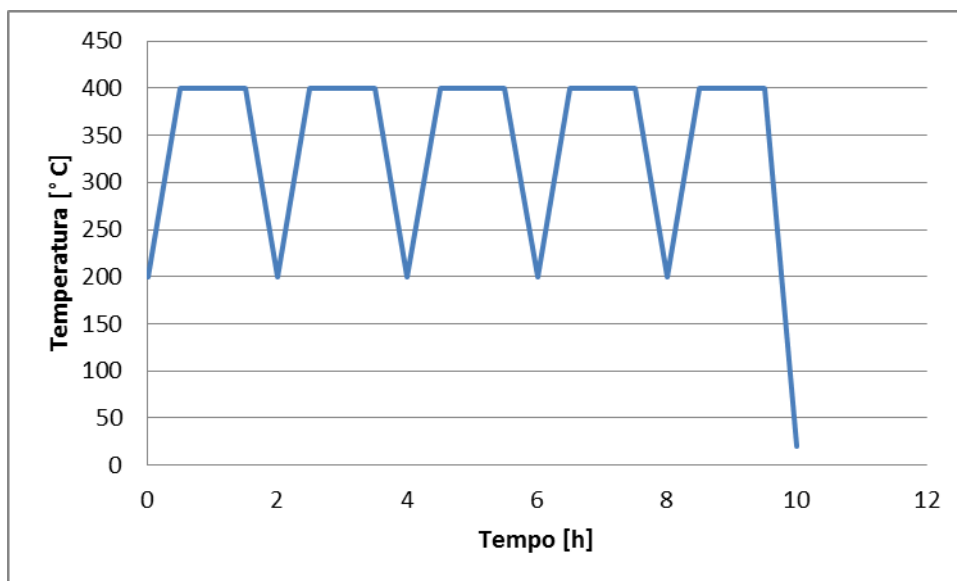


Figura 41 – Ciclagem Térmica.

Tabela 16 – Preparação e Ciclagem Térmica das amostras soldadas.

Parâmetro de Soldagem	Quantidade de Ciclos Térmicos entre 200 e 400 ° C	Quantidade de Amostras	Total de amostras soldadas
1	1	4	36
	5	4	
	Nenhum	4	
2	1	4	
	5	4	
	Nenhum	4	
3	1	4	
	5	4	
	Nenhum	4	

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

#### 4.3.1 Microscopia ótica

A caracterização microestrutural foi realizada através de microscópio ótico marca OLYMPUS modelo BX51M, com registro fotográfico via computador.

#### *4.3.1.1 Preparação dos corpos de prova para metalografia*

Para a revelação da microestrutura foi utilizado o reativo de Behara Modificado (Behara II), cuja composição é 20 ml de ácido clorídrico, 80 ml de água destilada e deionizada e 1 g de metabissulfito de potássio. A esta composição foram adicionados 2 g de bifluoreto de amônio no instante do ataque. As amostras foram mergulhadas no reativo por um período de aproximadamente 15 s, em seguida foram submetidas à água corrente, para interrupção da ação do agressor. Com a superfície seca através da evaporação do álcool etílico, processo agilizado com o auxílio do ar quente, foi possível a observação das fases presentes.

As transformações microestruturais das amostras foram também acompanhadas indiretamente pela medição de microdureza Vickers em um Microdurômetro Shimadzu HMV-2. Após um novo lixamento e polimento, os corpos de prova restantes foram submetidos a 50 medições cada, utilizando carga de 0,3 kgf, ao longo de uma linha paralela à superfície da amostra, na mesma região transversal ao cordão de solda, com espaçamento de 0,2 mm entre cada medição. As medições tiveram início no meio do cordão de solda e terminaram no metal base.

#### *4.3.1.2 Metalografia quantitativa conforme norma ASTM E -112-96*

A metalografia quantitativa realizada com o auxílio do microscópio ótico foi empregada para avaliar a fração em área de austenita e ferrita nas amostras “como recebidas”, “como soldadas” e “tratadas termicamente”. O ataque químico utilizado foi com a solução de Behara II, pois esta permite uma boa diferenciação entre as fases presentes.

Os métodos de teste, segundo a norma ASTM E-112-96, determinam a medida do tamanho de grão médio e incluem o procedimento de comparação, o procedimento planimétrico, e os procedimentos da intersecção. Estes métodos do teste aplicam-se principalmente às estruturas de grão de regiões monofásicas, mas podem ser aplicados para determinar o tamanho médio de um tipo particular de estrutura de grão em uma amostra multifase ou multiconstituinte. São usados a fim de determinar o tamanho de grão médio das amostras com uma distribuição unimodal de áreas do grão, de diâmetros, ou de comprimentos da intersecção. Esta norma trata somente da determinação do tamanho de grão planar, isto é, da caracterização das seções bidimensionais do grão reveladas pela secção do plano. Os valores medidos são indicados nas unidades do SI, que são consideradas como o padrão.

## 4.4 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

### 4.4.1 Componentes

#### a) Célula Eletroquímica

A célula eletroquímica para o ensaio de corrosão potenciostático será a chamada “célula de três eletrodos”. Esta célula de polarização consiste em um eletrodo de trabalho (corpo de prova), um eletrodo de referência e um contra eletrodo, também chamado de auxiliar. Os três eletrodos trabalham submersos no eletrólito.

Na célula de três eletrodos a corrente passa do eletrodo de trabalho para o eletrodo auxiliar (de maior área que o eletrodo de trabalho), servindo o eletrodo de referência puramente como um potencial de referência, pois não há passagem de corrente [54]. Pode-se observar, na Figura 42, representação do sistema para ensaio potenciostático.

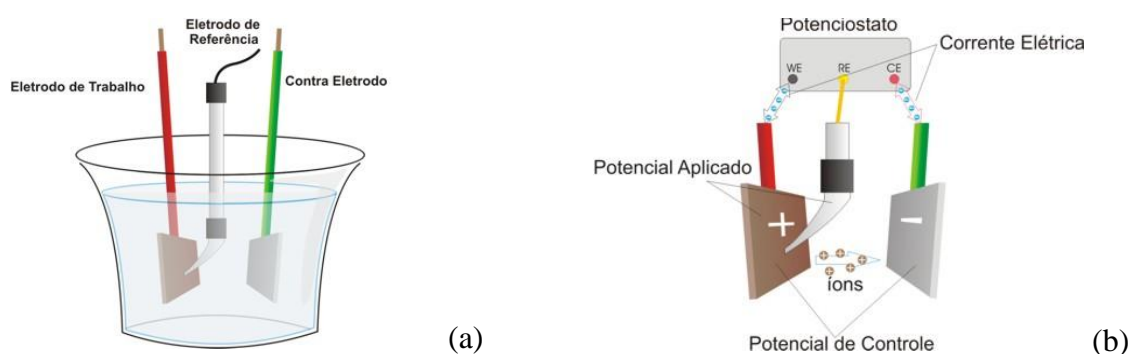


Figura 42 – Representação esquemática do sistema de ensaio potenciostático – (a) Célula eletroquímica com os eletrodos de trabalho, de referência e o contra eletrodo; (b) Detalhe da reação eletroquímica que permite a realização do ensaio e visualização da conexão com o potenciostato [55].

#### b) Potenciostato

É o instrumento que torna possível o controle do potencial em um ensaio eletroquímico potenciostático. Este método é caracterizado pelo fato de ter como variável de controle o potencial e não a intensidade de corrente, como no método galvanostático. Para variar o potencial aplicado ao corpo de prova em estudo, é necessário um potenciostato. Por meio do potenciostato, varia-se, no sentido anódico ou catódico, o potencial do metal em relação ao eletrodo de referência. Para cada valor de potencial imposto, o sistema demanda certa corrente que é suprida pelo próprio potenciostato [56].

Para a realização dos ensaios pertinentes a este trabalho, utilizou-se o potenciostato/galvanostato *EGeG Princeton/Applied Research*. O equipamento fornece a leitura através de uma placa de interface PCI, instalada em um computador *desktop*. Os ensaios de corrosão ocorreram no Laboratório de Química, localizado na Usina Piloto 11, na Universidade Federal do Paraná, pela conveniência de haver, neste laboratório, um computador *desktop* com a placa de interface PCI já instalada, bem como o software sem o qual seria impossível a utilização do equipamento.

### c) Eletrodo de Referência

O eletrodo de referência tem como função fornecer um potencial conhecido para possibilitar a comparação dos resultados experimentais. A medida de um potencial não pode ser realizada sem um valor de referência ou de um potencial padrão. Pode-se medir o potencial de um eletrodo ligando-o a um voltímetro e tomando um segundo eletrodo como referência [57][58].

O eletrodo de referência escolhido para este trabalho foi o de Calomelano Saturado por ser de fácil manuseio e grande estabilidade. Este eletrodo consiste de mercúrio em equilíbrio com  $\text{Hg}^{2+}$ , cuja atividade é determinada pela solubilidade de  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (também conhecido como calomel). Na meia célula, o mercúrio puro cobre um eletrodo de platina. O mercúrio é coberto por  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  sólido que é ligeiramente solúvel em KCl, o último preenchendo a célula e provendo o contato eletrolítico. O potencial deste eletrodo com relação ao eletrodo-padrão de hidrogênio é de  $-0.2415 \text{ V}$  [56], porém, durante a realização do ensaio, foi necessário proceder a troca do eletrodo de referência, visto que o de Calomelano Saturado levava ao surgimento de uma grande quantidade de bolhas na superfície da amostra, que provocavam erros na leitura dos resultados. O eletrodo de referência utilizado nos ensaios válidos foi o de Ag-AgCl.

#### 4.4.2 Corrosão por pite e fresta do aço inoxidável superduplex UNS32750

O UNS S32750 foi explicitamente desenvolvido para ter alta resistência à corrosão por pite e fresta. A resistência à corrosão destes aços foi avaliada por curvas de polarização potenciodinâmica para a medição do potencial de corrosão por pites do aço e para identificar a possível nucleação de pites. Estes testes foram conduzidos à temperatura ambiente em solução aquosa de 3,0% NaCl com uma velocidade de varredura de  $20 \text{ mV/s}$ , potencial inicial de  $-0,5 \text{ V}$  e potencial final de  $2,0 \text{ V}$ , iniciando 5 min após a imersão da amostra no interior da solução.

Na célula eletroquímica, com capacidade para 500 ml, foi usado um eletrodo de referência de Prata-Cloreto de Prata (Ag-AgCl). Este eletrodo é preparado revestindo-se um fio de platina com prata, que é mantido imerso em HCl diluído para formar cloreto de prata sobre sua superfície. O contra eletrodo é constituído de platina na configuração plana. As imagens do eletrodo de referência de Ag-AgCl e contra eletrodo de platina podem ser visualizados na Figura 43.

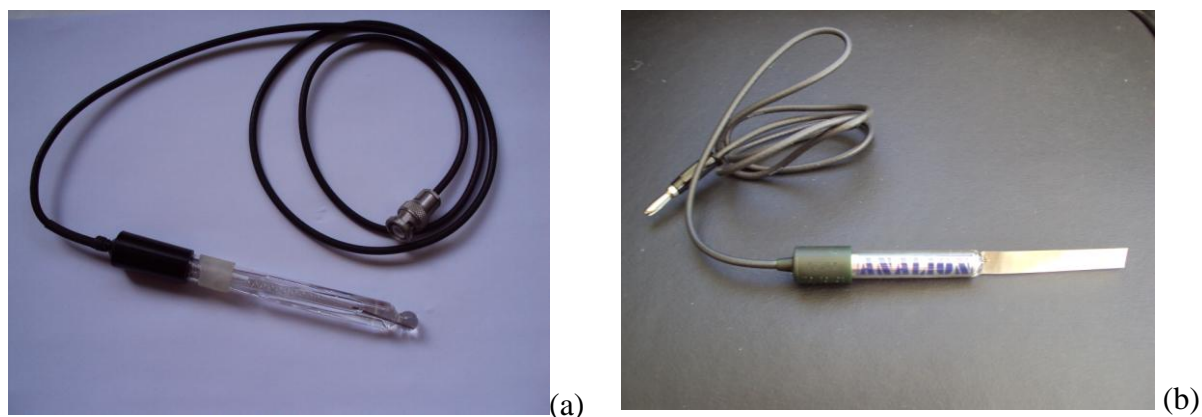


Figura 43– (a) Eletrodo de referência de Ag-AgCl e (b) Contra eletrodo de Platina.

Para o acompanhamento dos testes foi empregado um potenciostato/galvanostato EGeG Princeton/Applied Research. O equipamento funciona com auxílio de uma placa de interface PCI instalada em um computador *desktop*, no qual foi instalado o software para a aquisição de dados. Todo o conjunto pode ser visualizado na Figura 44.

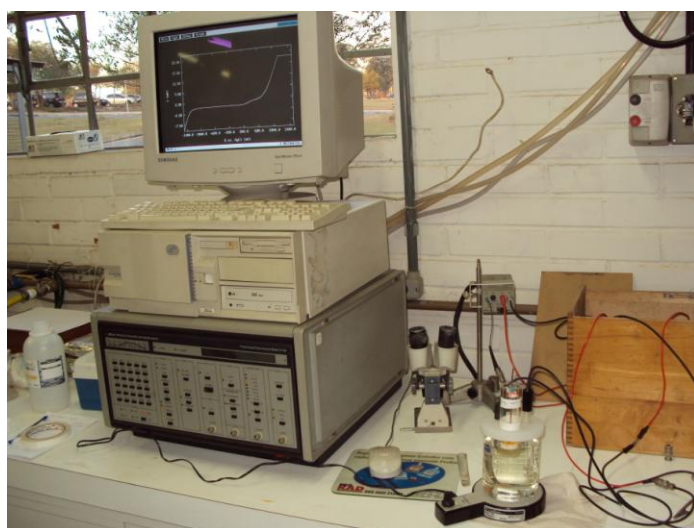


Figura 44 – Posto de trabalho contendo potenciostato, desktop e célula eletroquímica montada com os 3 eletrodos (eletrodo de referência, contra eletrodo e eletrodo de trabalho).

#### 4.4.3 Preparação de corpos de prova para caracterização eletroquímica

Foram cortadas amostras com dimensões de aproximadamente 10x15x12 mm de aço inoxidável UNS S32750, na região que compreende a seção transversal do cordão de solda em cortadeira manual de amostras do LACEM (Laboratório de Caracterização em Ensaaios dos Materiais da PUC-PR). No laboratório de Oficinas da mesma universidade, as amostras foram perfuradas em uma das faces de 10x15 mm (oposta à face a ser ensaiada) com diâmetro de 2,5 mm e aproximadamente 5 mm de profundidade para a entrada do fio de cobre condutor. Na face lateral de 12x15 mm, foi usinada um rosca M3x0,5 com uma profundidade de 8 mm para a inserção de um parafuso sem cabeça com a função de pressionar o fio de cobre à amostra e, assim, garantir a condutividade. A representação esquemática da preparação da amostra pode ser visualizada na Figura 45. A amostra com o fio de cobre já anexado pode ser visualizado na Figura 56.



Figura 45 – Representação esquemática da montagem do eletrodo de referência para os ensaios de corrosão [Gomes, R].



Figura 46 – Amostra com fio de cobre anexado por pressão de parafuso sem cabeça.

Depois de usinada a amostra, procedeu-se à fabricação do eletrodo de trabalho. Para isso, foram utilizados os seguintes materiais, para cada eletrodo de trabalho: Araldite® Professional 24 horas, tubo de vidro com 32 mm de diâmetro externo, 24 mm de diâmetro interno e 100 mm de comprimento, 150 mm de fio de cobre com diâmetro de 2 mm, borrachas de látex e fita isolante. As borrachas foram cortadas com 28 mm de diâmetro, correspondente ao diâmetro interno do tubo de vidro, para servir de base da amostra e do Araldite®, conforme se pode observar na Figura 47.



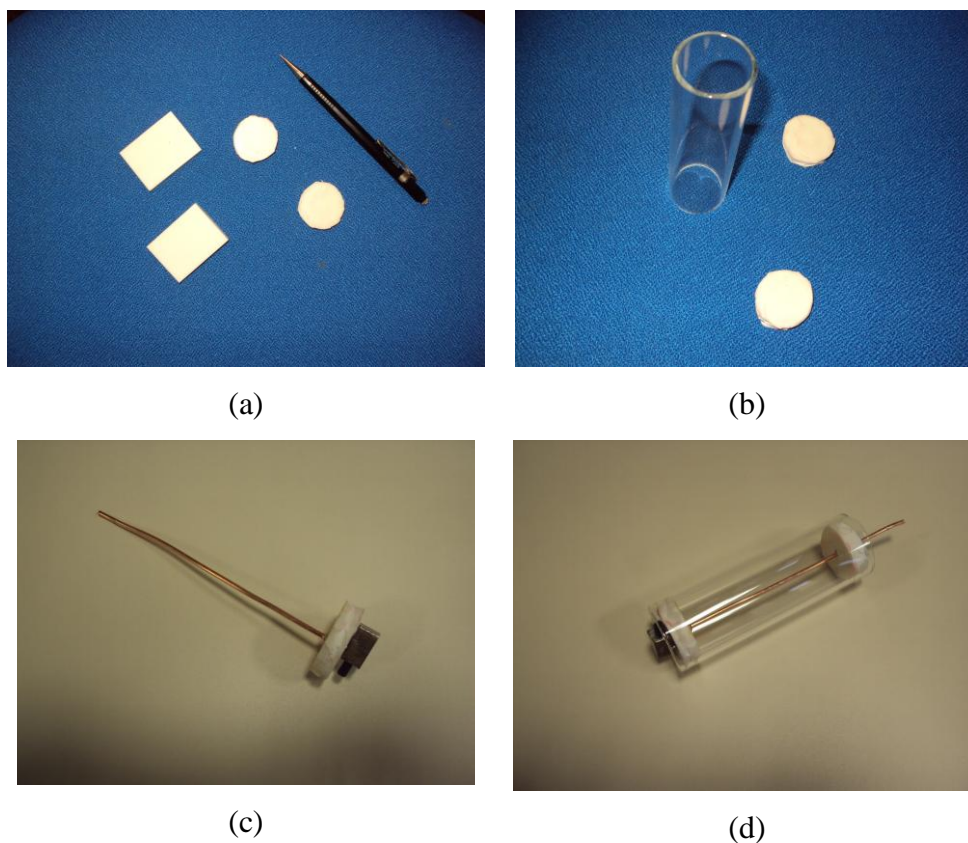


Figura 47 – (a) Borrachas cortadas com 22 mm de diâmetro; (b) Borrachas e tubo de vidro; (c) Disco de borracha com fio de cobre passando por furo em seu centro e (d) Amostra e fio de cobre já posicionados dentro do tubo de vidro.

A amostra, com o fio de cobre acoplado e passando pelo centro do disco de borracha, foi colocada no centro do tubo, sobressaindo 10 mm da borda do tubo de vidro. Colocou-se fita isolante para estender o comprimento do tubo de vidro e permitir o preenchimento com Araldite® por cima da borda do tubo de vidro e da superfície da amostra. Esta montagem pode ser visualizada na Figura 48.

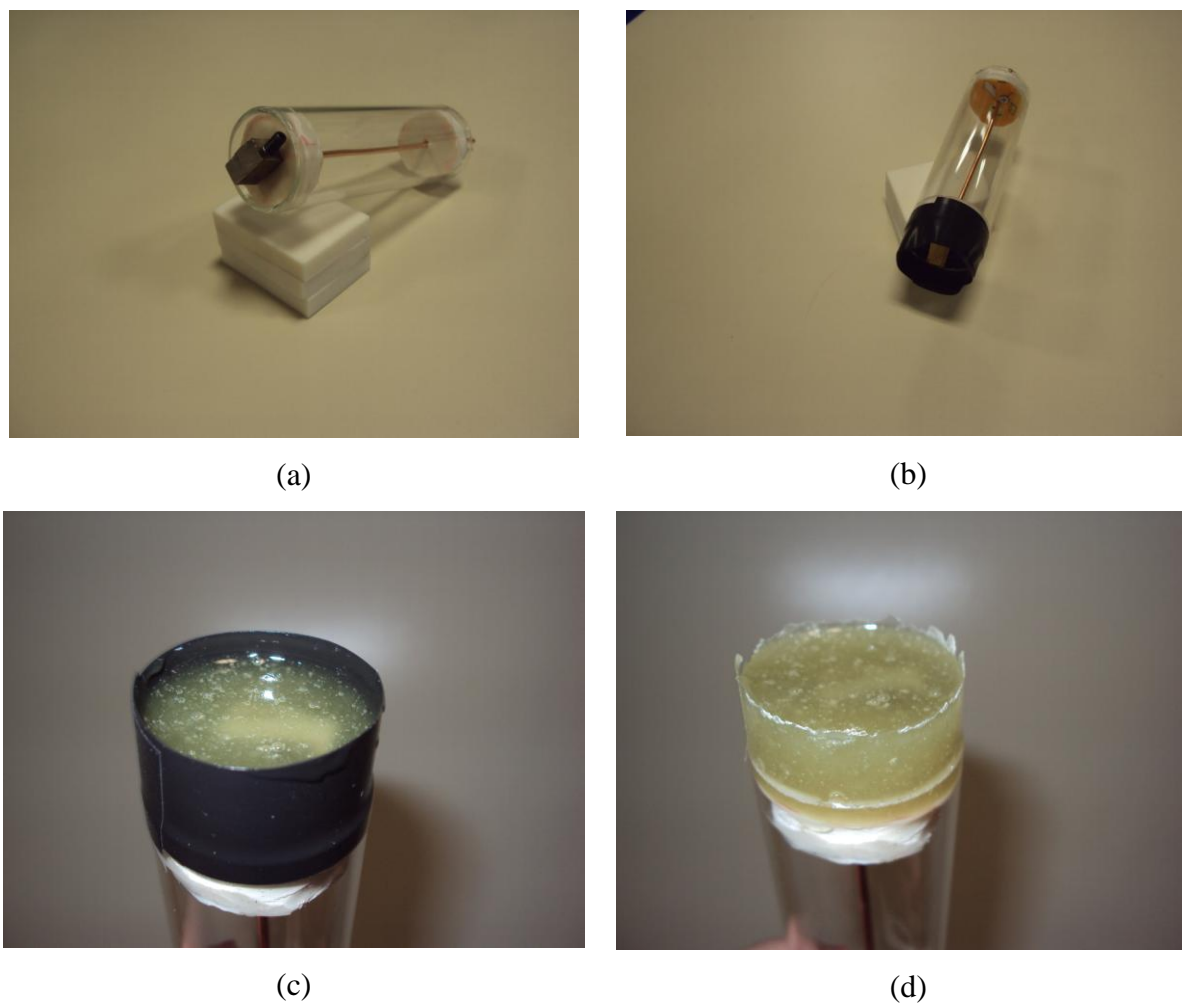


Figura 48 – (a) Amostra centrada centro do tubo de vidro; (b) Fita isolante fixada no tubo de vidro; (c) Preenchimento com Araldite® na região delimitada pela fita isolante e sobre a amostra metálica e (d) Tubo de vidro com Araldite® já solidificada sobre a amostra metálica.

Após 24 h, tempo de polimerização do Araldite®, foi retirada a fita isolante de todas as amostras. De imediato, procedeu-se, no LACEM, o lixamento do excesso de Araldite® com uma lixadeira de cinta com granulação de 100#. Após, a superfície de cada amostra foi preparada na lixadeira metalográfica de disco com lixas de granulações de 220, 320, 400, 800 e 1000#. Após, foi realizado o polimento em feltro com alumina 1  $\mu\text{m}$ . A amostra com a superfície preparada, denominada de Eletrodo de Trabalho, pode ser visualizada na Figura 49.



Figura 49 – Amostra com a superfície preparada (eletrodo de trabalho).

Após lixamento e polimento, 12 corpos de prova da seção transversal da junta soldada foram submetidos a ensaios de corrosão, sendo: 3 de metal de base UNS S32750 (1 cic. 1 vez; 1 cic. 5 vezes e 1 não cic.); 3 soldados com parâmetro 1 (1 ciclado 1 vez; 1 ciclado 5 vezes e 1 não ciclado); 3 soldados com parâmetro 2 (1 ciclado 1 vez; 1 ciclado 5 vezes e 1 não ciclado) e 3 soldados com parâmetro 3 (1 ciclado 1 vez; 1 ciclado 5 vezes e 1 não ciclado).

## 4.5 ENSAIOS MECÂNICOS

### 4.5.1 Ensaio de impacto

Nos ensaios de impacto, utilizam-se duas classes de corpos de prova com entalhe: o Charpy e o Izod. Há um tipo especial para ferros fundidos e ligas não ferrosas fundidas sob pressão. Esses corpos de prova seguem especificações de normas internacionais, baseadas na norma americana E-23 da ASTM. Os corpos de prova Charpy compreendem três subtipos (A, B e C), de acordo com a forma do entalhe, conforme se pode observar na Figura 50.

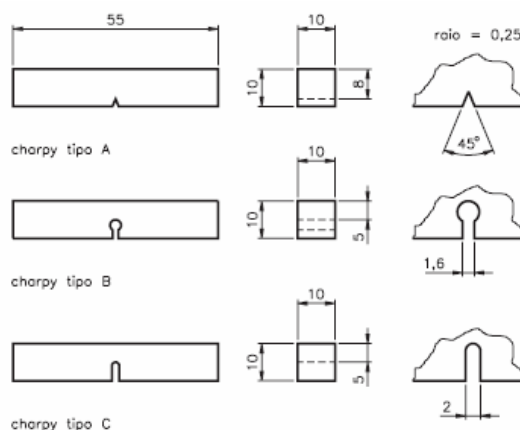


Figura 50 – Corpos de prova Charpy com 3 tipos de entalhes diferentes [59].

O corpo de prova Izod tem a mesma forma de entalhe do Charpy tipo A, localizada em posição diferente (não centralizada), conforme se pode observar na Figura 51.

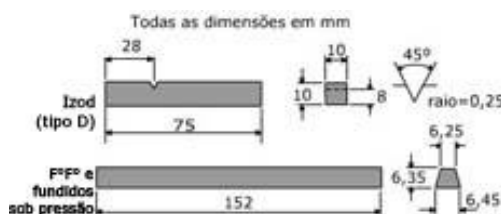


Figura 51 – Corpos de Prova Izod [59].

O corpo de prova Charpy é apoiado na máquina e o Izod é engastado, o que justifica seu maior comprimento. A única diferença entre o ensaio Charpy e o Izod é que no Charpy o golpe é desferido na face oposta ao entalhe e no Izod é desferido no mesmo lado do entalhe. A diferença entre a posição do golpe desferido nos ensaios Charpy e Izod podem ser verificadas na Figura 52.

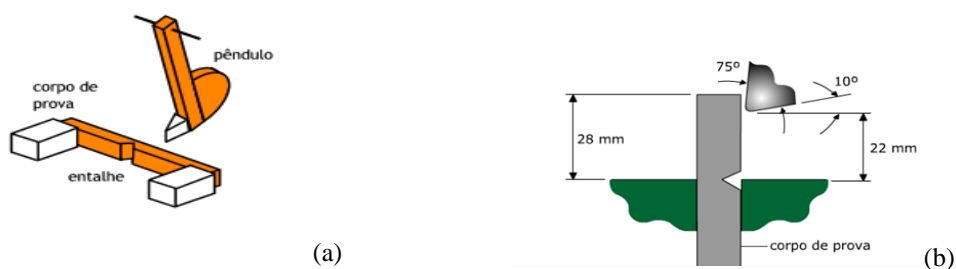


Figura 52 – (a) Posição do golpe no ensaio Charpy e (b) posição do golpe no ensaio Izod [59].

Para realização dos ensaios de impacto foram preparados 27 corpos de prova de espessura reduzida que foram cortados utilizando serra manual e usinados com fresadora convencional. Foi necessária a utilização de ensaios Charpy e Izod porque 9 corpos de prova receberam entalhes no centro do cordão de solda (centro do corpo de prova) e, este tipo de entalhe, exige que o corpo de prova seja ensaiado pelo método Charpy. Foram ensaiados, através do método Izod, 18 corpos de prova. Em 9 deles, o entalhe foi realizado na ZTA da amostra e, nos outros 9, no metal de base. Como estes corpos de prova têm entalhe deslocado do centro da amostra, foram ensaiados através do método Izod que contempla este tipo de entalhe. Todos os corpos de prova foram cortados com 10 mm de largura, 55 mm de comprimento, com uma tolerância para o comprimento de +0 a -2.5 mm, seguindo a norma ASTM E23-02. Os entalhes dos corpos de prova serão localizados em 3 posições: em 9 deles será orientado no metal base, em outros 9, no metal de adição e nos 9 restantes, orientado na Zona Termicamente Afetada (ZTA). Os cordões de solda permaneceram localizados na região central dos corpos de prova. Representações esquemáticas da retirada dos corpos de prova, seus entalhes e suas dimensões podem ser visualizadas na Figura 53.

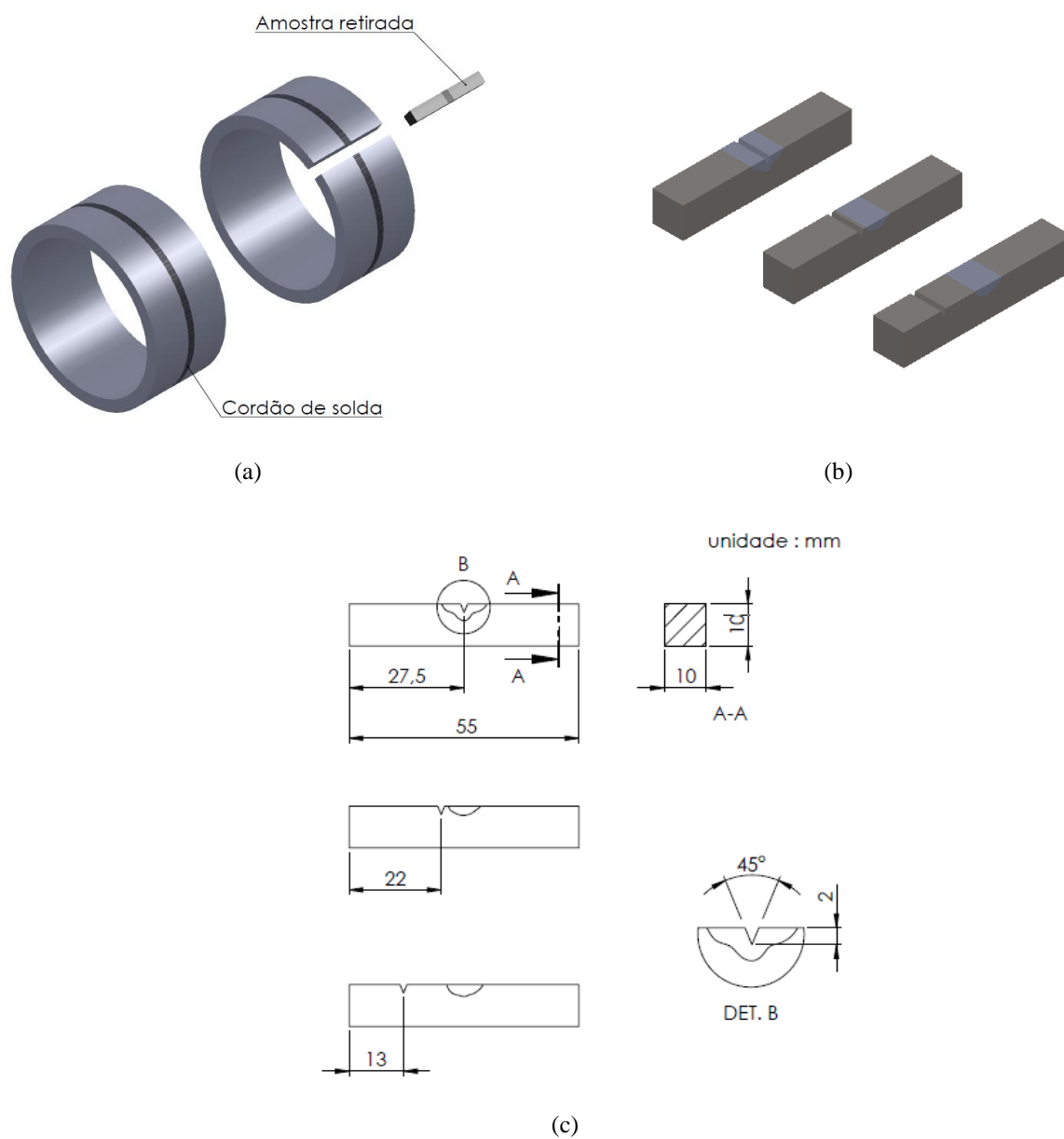


Figura 59 – (a) Representação esquemática da região da amostra de onde foram retirados os corpos de prova para ensaio de impacto; (b) Corpos de prova de impacto e suas diferentes regiões de entalhe; (c) Dimensões dos corpos de prova de impacto [Gomes, R].

A Tabela 17 representa a distribuição dos corpos de prova para ensaio de impacto em função da ciclagem térmica e da posição do entalhe no metal de adição, na ZTA ou no metal de base.

Tabela 17 – Descrição dos corpos de prova para ensaio de impacto.

<b>Parâmetro</b>	<b>Quantidade de Ciclos</b>	<b>Posição do Entalhe</b>	<b>Quantidade de Amostras</b>
1	1	Metal de Adição	1
	5	Metal de Adição	1
	Nenhum	Metal de Adição	1
2	1	Metal de Adição	1
	5	Metal de Adição	1
	Nenhum	Metal de Adição	1
3	1	Metal de Adição	1
	5	Metal de Adição	1
	Nenhum	Metal de Adição	1
1	1	ZTA	1
	5	ZTA	1
	Nenhum	ZTA	1
2	1	ZTA	1
	5	ZTA	1
	Nenhum	ZTA	1
3	1	ZTA	1
	5	ZTA	1
	Nenhum	ZTA	1
1	1	MB	1
	5	MB	1
	Nenhum	MB	1
2	1	MB	1
	5	MB	1
	Nenhum	MB	1
3	1	MB	1
	5	MB	1
	Nenhum	MB	1

A Figura 54 mostra os corpos de prova de impacto submetidos a diferentes energias de soldagem.

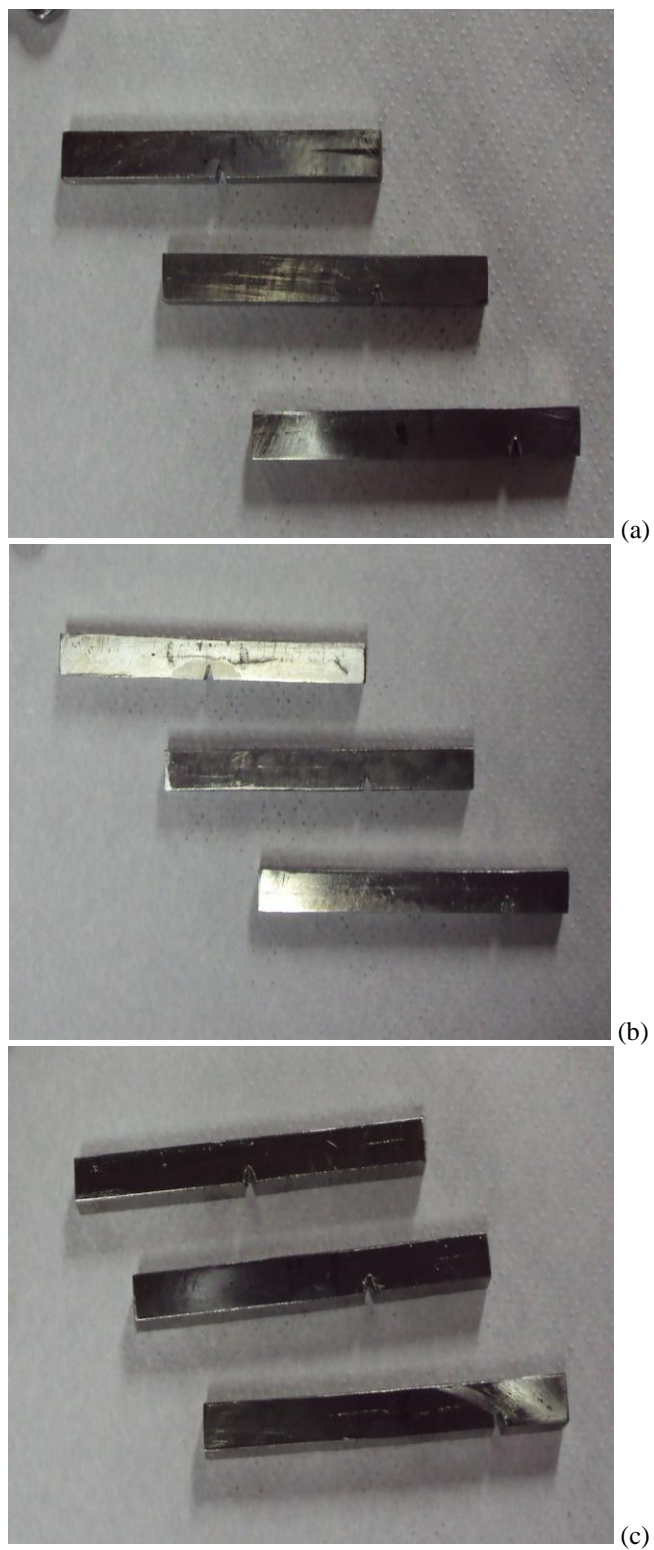


Figura 54– Imagens dos corpos de prova para o ensaio de impacto – (a) CPs soldados com parâmetro de soldagem 1 e entalhes no cordão, na ZTA e no metal de base; (b) CPs soldados com parâmetro de soldagem 2 e



entalhes no cordão, na ZTA e no metal de base e (c) CPS soldados com parâmetro de soldagem 3 e entalhes no cordão, na ZTA e no metal de base.

Os ensaios de impacto Charpy e Izod foram realizados no Laboratório de Caracterização e Ensaio dos Materiais do Bloco de Tecnologia da Pontifícia Universidade Católica do Paraná – PUCPR. O martelo pendular utilizado para os ensaios de impacto pode ser observado na Figura 55. As amostras foram ensaiadas à temperatura ambiente de 18°C.



Figura 55 – Pêndulo utilizado para os ensaios de impacto Charpy e Izod.

#### 4.5.2 Ensaio de Microdureza

O ensaio de microdureza foi realizado com a escala Vickers, de acordo com a norma ASTM E384-89 “Standard test methods for microhardness of materials” [13]. O objetivo destes ensaios é mapear a variação de dureza desde a região soldada até o metal de base, passando pela zona termicamente afetada. O equipamento utilizado foi um TUKON TESTER, marca Wilson. A carga aplicada foi de 0,3 kgf. Para realização do ensaio de impacto Charpy, 27 corpos de prova de espessura reduzida foram cortados utilizando serra manual e usinados com fresadora convencional.

Em cada amostra, em cada condição (aportes térmicos de 0,8 1,3 e 3,4 kJ/mm), as medições de dureza foram realizadas partindo do centro do cordão de solda, até atingir o metal de base. Da mesma forma, medições de dureza também foram feitas à direita e à esquerda das medições do centro do cordão de solda, da maneira equidistante do mesmo, utilizando-se um espaçamento de 0,2 mm de cada medição, conforme apresentado na Figura 56. Utilizaram-se, para a construção do diagrama de dureza, as médias dos resultados.

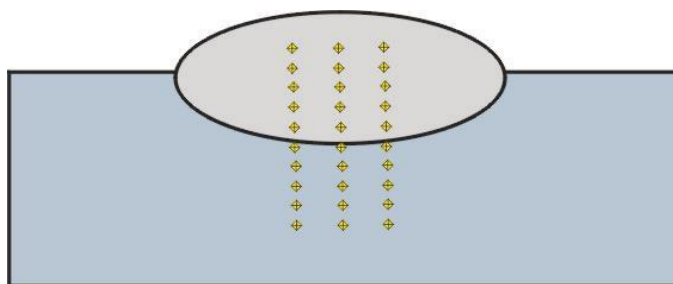


Figura 56 – Representação esquemática do local de medição da microdureza nas amostras de aço inoxidável superduplex submetidas aos aportes térmicos 0,8; 1,3 e 3,4 kJ/mm.

Pretendeu-se, com essa metodologia, verificar a variação da energia absorvida no ensaio de impacto Charpy após a soldagem, conforme a localização do entalhe (metal base, metal de adição, ZTA), em cada uma das condições de processamento em soldagem e variação térmica especificadas. Também se pretendeu avaliar a quantidade de corrosão por pite ocorrida no metal de base e na junta soldada. Além disso, verificar a quantidade de corrosão por pites ocorrida nas amostras soldadas com parâmetros diferentes e submetidas a diferentes ciclagens térmicas.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esta seção é composta por 3 partes: Ensaio mecânicos, ensaios de corrosão e análise das microestruturas com e sem ciclagem térmica.

### 5.1 ENSAIOS MECÂNICOS DE TENACIDADE E DUREZA

#### 5.1.1 Medição da tenacidade na junta soldada

- **Entalhe no metal de adição (cordão de solda)**

Os ensaios de impacto foram realizados em corpos de prova soldados, conforme a Figura 59. Os resultados são mostrados nas imagens relacionadas.

Na Figura 57 pode-se observar a relação entre a energia absorvida durante o impacto nos corpos de prova com entalhe no metal de adição (cordão de solda), soldados com os parâmetros de soldagem 1, 2 e 3, que não foram submetidos a ciclos térmicos, que foram ciclados uma vez e que foram ciclados 5 vezes.

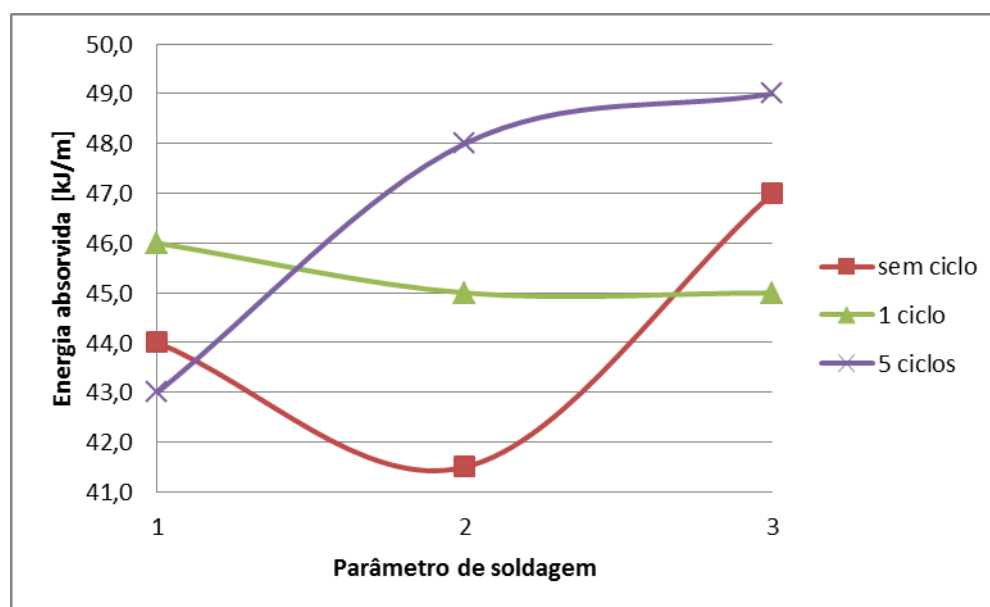


Figura 57 - Energia absorvida durante o impacto nos corpos de prova com entalhe no metal de adição (cordão de solda), submetidos aos 3 parâmetros de soldagens e diferentes a ciclos térmicos.

Através da observação da Figura 57, nota-se que, para o parâmetro de soldagem 1, as amostras submetidas a 1 ciclo térmico apresentaram maior resistência ao impacto que as não submetidas a ciclos térmicos que, por sua vez, apresentaram resistência ao impacto maior que as amostras submetidas a 5 ciclos térmicos. Também é importante observar que a variação entre a maior e a menor quantidade de energia absorvida pelas amostras soldadas com parâmetro de soldagem 1, não ultrapassou 3 kJ/m. A menor quantidade de energia absorvida durante o ensaio Charpy foi para a amostra soldada com parâmetro 1 ciclada 5 vezes: aproximadamente 43 kJ/m. A maior quantidade de energia absorvida durante o ensaio Charpy foi para a amostra soldada com parâmetro 1 ciclada 1 vez: 46 kJ/m.

Observa-se que, para o parâmetro de soldagem 2, as amostras submetidas a 5 ciclos térmicos apresentaram maior resistência ao impacto que as submetidas a 1 ciclo térmico que, por sua vez, apresentaram resistência ao impacto maior que as amostras não submetidas a ciclos térmicos. Também é importante observar que a variação entre a maior e a menor quantidade de energia absorvida pelas amostras soldadas com parâmetro de soldagem 2, não ultrapassou os 7 kJ/m. A menor quantidade de energia absorvida durante o ensaio Charpy foi para a amostra soldada com parâmetro 2 não submetida a ciclos térmicos: aproximadamente 42 kJ/m. A maior quantidade de energia absorvida o durante o ensaio Charpy foi para a amostra soldada com parâmetro 2 submetida a 5 ciclos térmicos: 48 kJ/m.

Para o parâmetro de soldagem 3, as amostras submetidas a 5 ciclos térmicos apresentaram maior resistência ao impacto que as não submetidas a ciclos térmicos que, por sua vez, apresentaram resistência ao impacto maior que as amostras submetidas a 1 ciclo térmico. Também é importante observar que a variação entre a maior e a menor quantidade de energia absorvida pelas amostras soldadas com parâmetro de soldagem 3, não ultrapassou os 4 kJ/m. A menor quantidade de energia absorvida durante o ensaio Charpy foi para a amostra soldada com parâmetro 3 ciclada 1 vez: 45 kJ/m. A maior quantidade de energia absorvida o durante o ensaio Charpy foi para a amostra soldada com parâmetro 3 submetida a 5 ciclos térmicos: 49 kJ/m.

Fica evidente que para os 3 diferentes parâmetros de soldagem, nas condições apresentadas de preparação dos corpos de prova, à temperatura de 18°C, a região que demonstra ser mais tenaz é a do cordão de solda (nestes corpos de prova o ensaio realizado foi o Charpy). O metal de adição é rico em elementos austenitizantes, como Ni e N e, neste caso a austenita é capaz de barrar de maneira eficiente a propagação de trincas frágeis. Nesta condição, observa-se que os corpos de prova submetidos ao parâmetro de soldagem 2 (energia de soldagem mediana), exceto os corpos de prova submetidos a 1 ciclo térmico entre 200 e

400° C, sofrem redução da tenacidade no cordão de solda, se comparados ao parâmetro de soldagem 1 (baixa energia de soldagem) e o valor da tenacidade aumenta para amostras submetidas a parâmetro de soldagem 3 (alta energia de soldagem). Para o parâmetro de soldagem 3, observa-se que os corpos de prova não submetidos a ciclos térmicos e os submetidos a 5 ciclos, sofrem aumento da tenacidade, enquanto que os submetidos a 1 ciclo térmico, apresentam redução da tenacidade. O decréscimo dos valores da tenacidade para os corpos de prova submetidos a 1 ciclo térmico parece estar relacionado com a redução da quantidade de ferrita e aumento da quantidade de austenita em função do crescimento das energias de soldagem. A quantidade de austenita formada durante as ciclagens térmicas entre 200 e 400°C e durante a aplicação das energias de soldagem é função do tempo e da temperatura. Como a velocidade de resfriamento das amostras foi pequena, maior fração volumétrica de austenita se formou.

No caso dos corpos de prova não submetidos a ciclos térmicos e submetidos a 5 ciclos térmicos entre 200 e 400°C, para o parâmetro de soldagem 3, a alta energia de soldagem e a submissão a 5 ciclos térmicos, parece ter o efeito de reconstituir a microestrutura com relação à proporção de ferrita e austenita e do tamanho de grão destes microconstituintes, o que será verificado posteriormente na análise microestrutural. Cada resfriamento lento promove a precipitação de austenita no contorno de grão ferrítico. O aquecimento a cada ciclo e/ou a introdução de uma alta energia de soldagem, tendem a restabelecer a proporção de ferrita durante os 5 ciclos térmicos. Para um inoxidável com alto teor de cromo (24,95%), como é o caso do superduplex UNS S32750, a temperatura de 400°C é aquela na qual a ferrita ( $\delta$ ) forma-se durante o aquecimento. Após, o resfriamento lento promoverá a precipitação de austenita, tendendo ao equilíbrio da microestrutura com relação à fração volumétrica de cada uma das fases, tornando mais tenazes as amostras soldadas com parâmetro 3 não submetidas a ciclos térmicos e submetidas a 5 ciclos térmicos e tornando praticamente invariáveis os valores de tenacidade para as amostras submetidas a 1 ciclo térmico, independentemente do parâmetro de soldagem utilizado. Estas afirmações são válidas para amostras ensaiadas com entalhe no cordão de solda.

- **Entalhe na ZTA**

Na Figura 58 pode-se observar a relação entre a energia absorvida durante o impacto nos corpos de prova com entalhe na ZTA, soldados com os parâmetros de soldagem 1, 2 e 3, que não foram submetidos a ciclos térmicos, que foram ciclados uma vez ou 5 vezes.

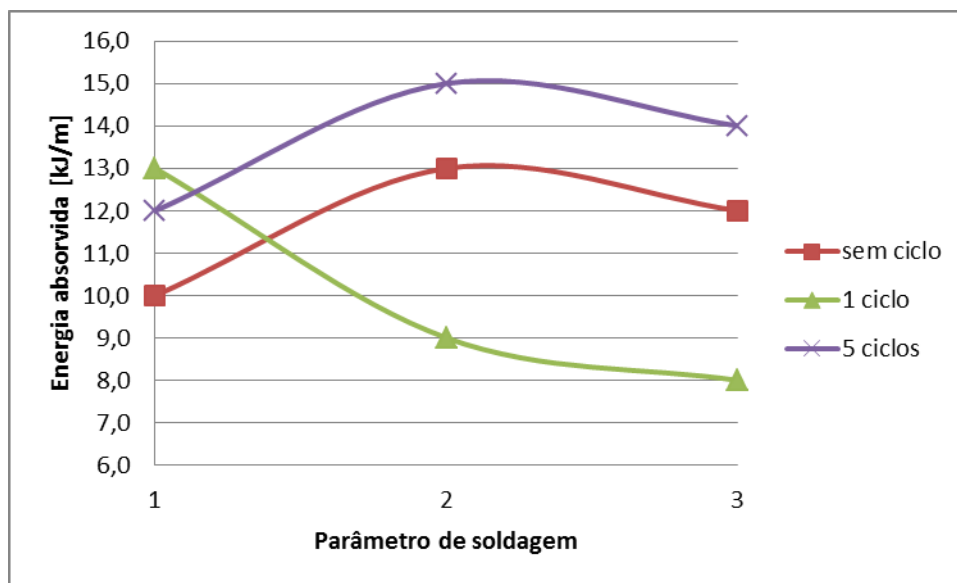


Figura 58 - Energia absorvida durante o impacto nos corpos de prova com entalhe na ZTA, submetidos aos 3 parâmetros de soldagens e considerando amostras não submetidas a ciclos térmicos, submetidas a 1 ciclo térmico e submetidas a 5 ciclos térmicos.

Através da observação da Figura 58, nota-se que, para o parâmetro de soldagem 1, as amostras submetidas a 1 ciclo térmico apresentaram maior resistência ao impacto que as submetidas a 5 ciclos térmicos que, por sua vez, apresentaram resistência ao impacto maior que as amostras não submetidas a ciclos térmicos. Também é importante observar que a variação entre a maior e a menor quantidade de energia absorvida pelas amostras soldadas com parâmetro de soldagem 1, não ultrapassou os 3 kJ/m. A menor quantidade de energia absorvida durante o ensaio Izod foi para a amostra soldada com parâmetro 1 não submetida a ciclos térmicos: aproximadamente 10 kJ/m. A maior quantidade de energia absorvida durante o ensaio Izod foi para a amostra soldada com parâmetro 1 ciclada 1 vez: 13 kJ/m.

Observa-se que, para o parâmetro de soldagem 2, as amostras submetidas a 5 ciclos térmicos apresentaram maior resistência ao impacto que as não submetidas a ciclos térmicos que, por sua vez, apresentaram resistência ao impacto maior que as amostras submetidas a 1 ciclo térmico. Também é importante observar que a variação entre a maior e a menor quantidade de energia absorvida pelas amostras soldadas com parâmetro de soldagem 2, não ultrapassou os 6 kJ/m. A menor quantidade de energia absorvida durante o ensaio Izod foi para a amostra soldada com parâmetro 2 submetida a 1 ciclo térmico: 9 kJ/m. A maior quantidade de energia absorvida o durante o ensaio Charpy foi para a amostra soldada com parâmetro 2 submetida a 5 ciclos térmicos: 15 kJ/m.

Também nota-se que, as amostras submetidas a 5 ciclos térmicos apresentaram maior resistência ao impacto que as não submetidas a ciclos térmicos que, por sua vez, apresentaram resistência ao impacto maior que as amostras submetidas a 1 ciclo térmico. Também é importante observar que a variação entre a maior e a menor quantidade de energia absorvida pelas amostras soldadas com parâmetro de soldagem 3, não ultrapassou os 6 kJ/m. A menor quantidade de energia absorvida durante o ensaio Izod foi para a amostra soldada com parâmetro 3 ciclada 1 vez: aproximadamente 8 kJ/m. A maior quantidade de energia absorvida o durante o ensaio Izod foi para a amostra soldada com parâmetro 3 submetida a 5 ciclos térmicos: 14 kJ/m.

Para os 3 diferentes parâmetros de soldagem, para as condições apresentadas de preparação dos corpos de prova, à temperatura de 18°C, a região que demonstra ser menos tenaz é a da ZTA de solda (nestes corpos de prova o ensaio realizado foi o Izod). Nesta condição, observa-se que os corpos de prova submetidos a 5 ciclos térmicos sofrem redução da tenacidade com o aumento da energia de soldagem. Para o parâmetro de soldagem 1, observa-se que os corpos de prova não submetidos a ciclos térmicos e os submetidos a 5 ciclos apresentam menores de valores de tenacidade que as amostras submetidas a 1 ciclo. Por outro lado, para os parâmetros de soldagem 2 e 3, os corpos de prova não submetidos a ciclos térmicos e submetidos a 5 ciclos térmicos apresentam maiores valores de tenacidade que as amostras submetidas a 1 ciclo térmico. O decréscimo dos valores da tenacidade para os corpos de prova submetidos a 1 ciclo térmico parece estar relacionado com a redução da quantidade de ferrita e aumento da quantidade de austenita em função do crescimento das energias de soldagem. A quantidade de austenita formada durante as ciclagens térmicas entre 200 e 400°C e durante a aplicação das energias de soldagem é função do tempo e da temperatura. Como a velocidade de resfriamento das amostras foi pequena, maior fração volumétrica de austenita se formou.

No caso dos corpos de prova não submetidos e a ciclos térmicos e submetidos a 5 ciclos térmicos entre 200 e 400°C, para o parâmetro de soldagem 3, a alta energia de soldagem e a submissão a 5 ciclos térmicos, parece ter o efeito de reconstituir a microestrutura com relação à proporção de ferrita e austenita e do tamanho de grão destes microconstituintes. Cada resfriamento lento promove a precipitação de austenita no contorno de grão ferrítico. O aquecimento a cada ciclo e/ou a introdução de uma alta energia de soldagem, tendem a restabelecer a proporção de ferrita durante os 5 ciclos térmicos. Para um inoxidável com alto teor de cromo (24,95%), como é o caso do superduplex UNS S32750, a temperatura de 400°C é aquela na qual a ferrita ( $\delta$ ) forma-se durante o aquecimento. Após, o

resfriamento lento promoverá a precipitação de austenita, tendendo ao equilíbrio da microestrutura com relação à fração volumétrica de cada uma das fases, tornando mais tenazes as amostras soldadas com parâmetro 3 não submetidas a ciclos térmicos e submetidas a 5 ciclos térmicos. Para os corpos de prova não submetidos a ciclos térmicos, submetidos a 1 ciclo térmico e submetidos a 5 ciclos térmicos, sob as três condições de energia de soldagem, a tenacidade dos corpos de prova com entalhe na ZTA mostrou-se inferior à tenacidade dos copos de prova com entalhe no cordão de solda e no metal de base. Para o aço em estudo, o aquecimento produzido pelos aportes térmicos podem promover na ZTA um aumento do teor de ferrita ( $\delta$ ), associado ao aumento do tamanho de grão ferrítico, o que acarretaria certamente na redução da tenacidade desta região. Estas afirmações são válidas para amostras ensaiadas com entalhe na ZTA.

- **Entalhe no MB**

Na Figura 59 pode-se observar a relação entre a energia absorvida durante o impacto nos corpos de prova com entalhe no metal de base, soldados com os parâmetros de soldagem 1, 2 e 3, que não foram submetidos a ciclos térmicos, que foram ciclados uma vez e que foram ciclados 5 vezes.

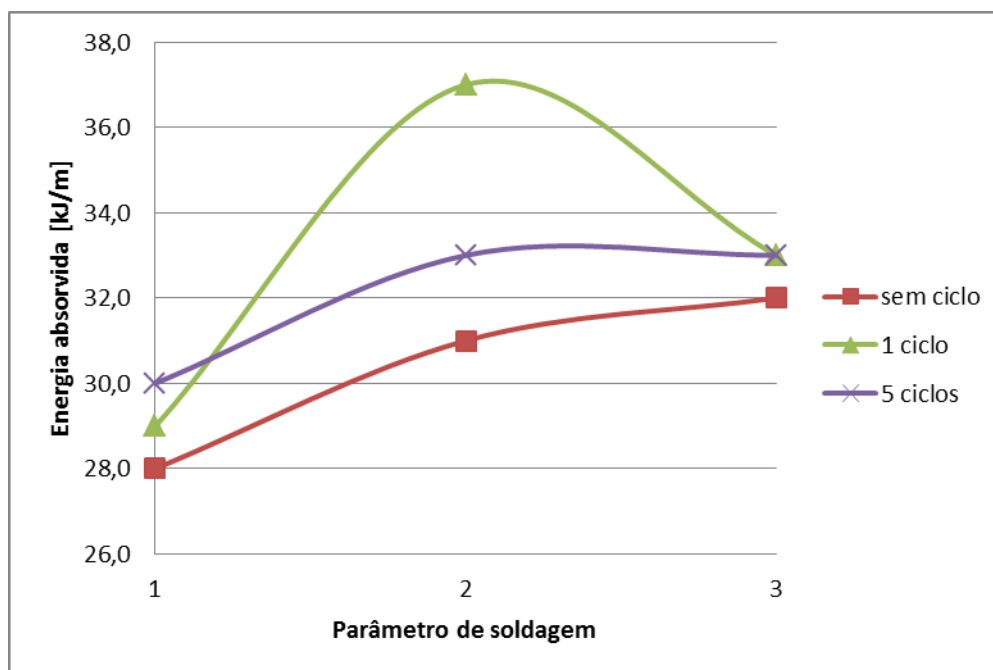


Figura 59 - Energia absorvida durante o impacto nos corpos de prova com entalhe no metal de base, submetidos aos 3 parâmetros de soldagens e considerando amostras submetidas a diferentes ciclos térmicos.



Através da observação da Figura 59, nota-se que, para o parâmetro de soldagem 1, as amostras submetidas a 5 ciclos térmicos apresentaram maior resistência ao impacto que as submetidas a 1 ciclo térmico que, por sua vez, apresentaram resistência ao impacto maior que as amostras não submetidas a ciclos térmicos. Também é importante observar que a variação entre a maior e a menor quantidade de energia absorvida pelas amostras soldadas com parâmetro de soldagem 1, não ultrapassou os 2 kJ/m. A menor quantidade de energia absorvida durante o ensaio Izod para o CP soldado com parâmetro 1 ocorreu na amostra não submetida a ciclos térmicos: 28 kJ/m. A maior quantidade de energia absorvida durante o ensaio Izod para o CP soldado com parâmetro 1 ocorreu na amostra ciclada 5 vezes: 30 kJ/m.

Observa-se que, para o parâmetro de soldagem 2, as amostras submetidas a 1 ciclo térmico apresentaram maior resistência ao impacto que as submetidas a 5 ciclos térmicos que, por sua vez, apresentaram resistência ao impacto maior que as amostras não submetidas a ciclos térmicos. Também é importante observar que a variação entre a maior e a menor quantidade de energia absorvida pelas amostras soldadas com parâmetro de soldagem 2, não ultrapassou os 6 kJ/m. A menor quantidade de energia absorvida durante o ensaio Izod foi para a amostra soldada com parâmetro 2 não submetida a ciclos térmicos: 31 kJ/m. A maior quantidade de energia absorvida o durante o ensaio Charpy foi para a amostra soldada com parâmetro 2 submetida a 1 ciclo térmico: 37 kJ/m.

Também através da observação da Figura 59, nota-se que, para o parâmetro de soldagem 3, as amostras submetidas a 1 ciclo térmico apresentaram resistência ao impacto semelhante às submetidas a 5 ciclos térmicos que, por sua vez, apresentaram resistência ao impacto maior que as amostras não submetidas a ciclos térmicos. Também é importante observar que a variação entre a maior e a menor quantidade de energia absorvida pelas amostras soldadas com parâmetro de soldagem 3, não ultrapassou 1 kJ/m. A menor quantidade de energia absorvida durante o ensaio Izod foi para a amostra soldada com parâmetro 3 ciclada não submetida a ciclos térmicos: aproximadamente 32 kJ/m. A maior quantidade de energia absorvida o durante o ensaio Izod foi para as amostras soldadas com parâmetro 3 submetidas a 1 e 5 ciclos térmicos: 33 kJ/m

Nas curvas de energia absorvida em função dos parâmetros de soldagem e da posição do entalhe fica evidente que, nas condições apresentadas de preparação dos corpos de prova, à temperatura de 18°C, a região que demonstra ter valor de tenacidade intermediário entre o valor da tenacidade no cordão de solda e a tenacidade na ZTA é a do metal de base (nestes corpos de prova o ensaio realizado foi o Izod). Nesta condição, observa-se que o para o parâmetro de soldagem 1 (energia de soldagem baixa), o aumento da tenacidade das amostras

está relacionada à submissão a ciclos térmicos. Os amostras submetidas a 1 e 5 ciclos térmicos aparentemente têm aumentada a sua quantidade de fase austenítica, o que garante o aumento da tenacidade para amostras nesta condição e soldadas com parâmetro 1. Para o parâmetro de soldagem 2, observa-se o mesmo fenômeno, porém muito mais pronunciado para a amostra submetida a 1 ciclo térmico, cuja quantidade de austenita aumenta significativamente relacionado com a redução da quantidade de ferrita. A quantidade de austenita formada durante as ciclagens térmicas entre 200 e 400°C e durante a aplicação das energias de soldagem é função do tempo e da temperatura. Como a velocidade de resfriamento das amostras foi pequena, maior fração volumétrica de austenita se formou.

Para os parâmetros de soldagem 2 e 3, a alta energia de soldagem e a submissão a 5 ciclos térmicos, parece ter o efeito de reconstituir a microestrutura com relação à proporção de ferrita e austenita e do tamanho de grão destes microconstituintes. Cada resfriamento lento promove a precipitação de austenita no contorno de grão ferrítico. O aquecimento a cada ciclo e/ou a introdução de uma alta energia de soldagem, tendem a restabelecer a proporção de ferrita durante os 5 ciclos térmicos. Para um inoxidável com alto teor de cromo (24,95%), como é o caso do superduplex UNS S32750, a temperatura de 400°C é aquela na qual a ferrita ( $\delta$ ) forma-se durante o aquecimento.

#### 5.1.2 Medição da Microdureza

- **Conjunto de Amostras nº 1 [aporte térmico 0,8 kJ/mm]**

Na Figura 60 apresentam-se os resultados de medições de microdureza realizadas no conjunto de amostras número 1, nas condições somente como soldada, submetida a um ciclo térmico e submetida a cinco ciclos térmicos.

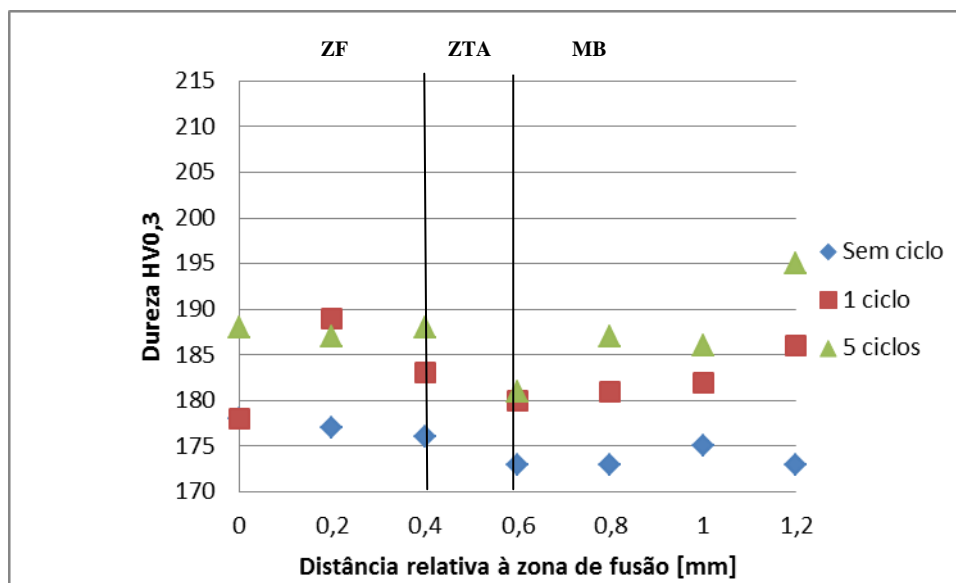


Figura 60 – Variação da dureza em relação à linha de fusão para amostras soldadas com aporte térmico 0,8 kJ/mm.

No gráfico das Figuras 60, 61 e 63, a zona fundida pode ser encontrada até 0,4 mm, entre 0,4 e 0,6 mm encontra-se a zona termicamente afetada, sendo que a partir de aproximadamente 0,6 mm encontra-se o metal de base. Sendo todas as distâncias medidas em relação à linha de fusão.

Na Figura 60, observa-se que a dureza na zona fundida (cordão de solda) é diferente nas três condições analisadas. O comportamento da dureza na ZTA apresentou queda nas três condições, comparado com o comportamento da dureza na zona fundida e o metal de base. A dureza da amostra aumenta quando submetida a ciclos térmicos. A queda da dureza na ZTA pode ser efeito do coalescimento dos grãos ferríticos, perdendo o efeito do endurecimento. Há um pico de dureza na amostra submetida a 1 ciclo térmico na região da zona fundida (cordão de solda). Isto pode ter ocorrido porque o metal de adição é rico em elementos austenitizantes, como Ni e N e, neste caso a austenita é capaz de resistir de maneira eficiente a esforços mecânicos.

Na amostra como soldada, o perfil de dureza observado na Figura 71 mostra variações nos valores de dureza na diferentes regiões estudadas. No metal de solda, a quantidade de austenita presente é maior que na zona termicamente afetada e no metal da base, pela própria constituição do material de aporte. Analisando-se os valores determinados por microdureza das fases ferrita e austenita presentes no metal de base no estado como recebido, sabe-se que a austenita é a fase mais dura [44].

- **Conjunto de Amostras nº 2 [aporte térmico 1,3 kJ/mm]**

Na Figura 61, apresentam-se os resultados de medições de microdureza realizadas no conjunto de amostras número 2, nas condições como soldada, submetida a um e a cinco ciclos térmicos.

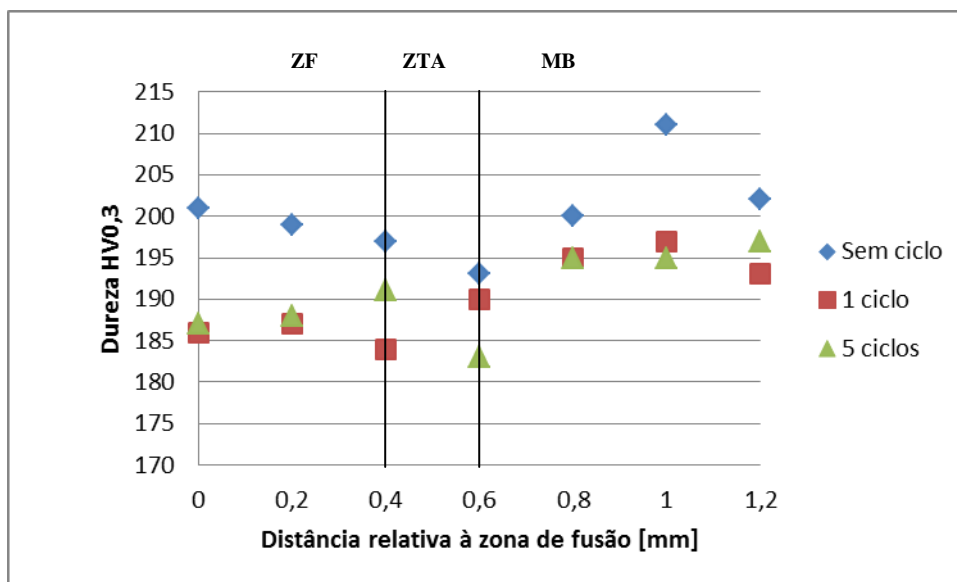


Figura 61 – Variação da dureza em relação à linha de fusão para amostras soldadas com aporte térmico 1,3 kJ/mm.

O aumento da dureza é observado na ZTA para a amostra submetida a 1 ciclo térmico. A amostra como soldada e a que foi submetida a 5 ciclos térmicos apresentam redução de dureza na ZTA, se comparadas com a ZF. No metal de base, os valores de dureza aumentam levemente para a amostra submetida a 1 ciclo térmico, bem como a amostra como soldada e a submetida a 5 ciclos. O aumento do valor da dureza na ZTA da amostra submetida a 1 ciclo em relação às amostras como soldada e submetidas a 5 ciclos, pode ser explicado pelo coalescimento dos grãos austeníticos e pela possível formação de carbonetos de cromo, embora a temperatura de cilagem somente se aproxime da temperatura de formação de carbonetos a energia de soldagem aplicada pode ter colaborado para esta formação [8].

Nas amostras como soldadas, há um acréscimo dos valores de dureza ZF em relação às amostras submetidas a apenas um ciclo térmico e a 5 ciclos térmicos. Os maiores valores de dureza no metal de solda das amostras não submetidas a ciclos térmicos podem ser devido à microestrutura pouco refinada da austenita, apresentada na Figura 62.

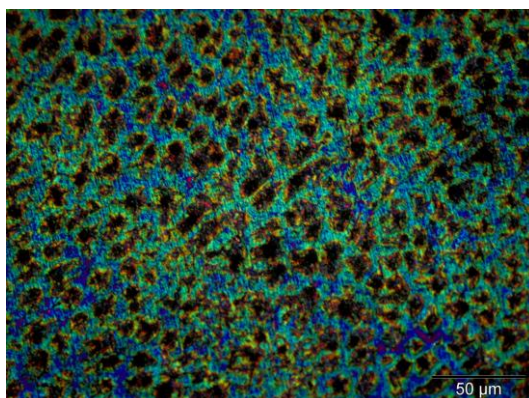


Figura 62 – Microestrutura do metal de solda da junta soldada sem submissão a ciclos térmicos e aporte térmico 1,3 kJ/mm.

Observa-se ainda que há variações nos valores de dureza na diferentes regiões estudadas na amostra como soldada. No metal de solda e no metal de base, os valores de dureza apresentam-se maiores que na ZTA. No metal de solda, a quantidade de austenita presente é maior que no metal da base, pela própria constituição do material.

- **Conjunto de Amostras nº3 [aporte térmico 3,4 kJ/mm]**

Na Figura 63, apresentam-se os resultados de medições de microdureza realizadas no conjunto de amostras número 3, nas condições como soldada, submetida a um e a cinco ciclos térmicos.

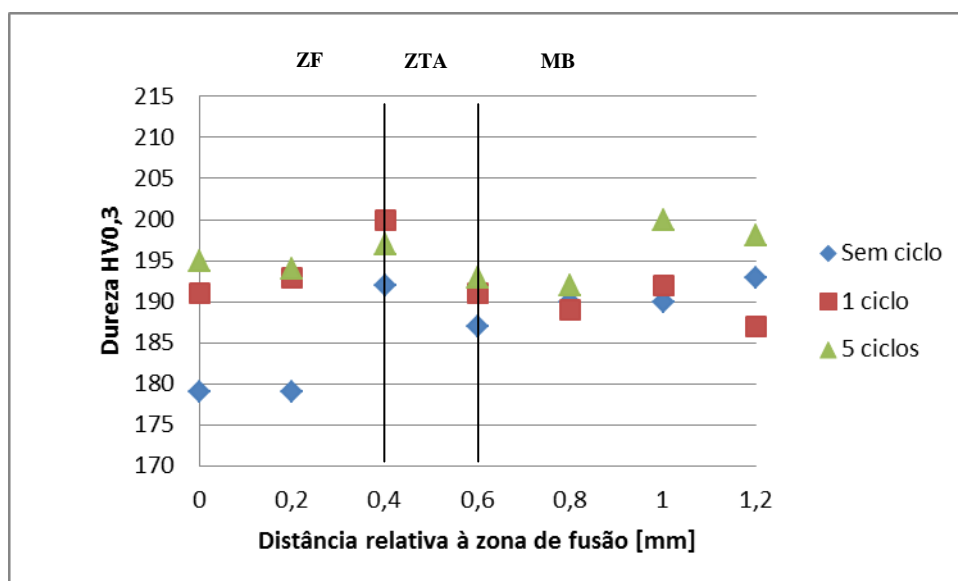


Figura 63 – Variação da dureza em relação à linha de fusão para amostras soldadas com aporte térmico 3,4 kJ/mm.

No conjunto de amostras 3 com aporte térmico de 3,4 kJ/mm, há um aumento importante da dureza quando o cordão de solda foi submetido a 1 e 5 ciclos térmicos, em relação à amostra como soldada, seja na ZF como na ZTA.

O aumento dos valores de dureza na ZF e na ZTA das amostras submetidas a 5 ciclos pode estar relacionado à precipitação de novas fases sigma provocada pelos múltiplos ciclos térmicos associados ao maior aporte térmico. Embora as temperaturas de ciclagem sejam somente suficientes para o início da precipitação de fase sigma, esta precipitação pode ter sido auxiliada pela alta energia de soldagem. A amostra soldada, quando submetida a somente 1 ciclo térmico, sofre uma pequena perda de dureza na região do metal de base.

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

A proporção em área de ferrita e austenita e o tamanho dos grãos no metal de base sem submissão a ciclos térmicos e submetido a 1 e 5 ciclos térmicos são apresentados na Tabela 18.

Tabela 18 – Proporção em área de ferrita e austenita e granulometria no metal de base do aço inoxidável superduplex UNS S32750 submetido a diferentes ciclos térmicos entre as temperaturas de 200 e 400 °C.

<b>METAL BASE UNS S32750</b>	<b>Como soldada</b>	<b>1 ciclo térmico</b>	<b>5 ciclos térmicos</b>
<b>Porcentagem em área</b>	36% ferrita	55% ferrita	34% ferrita
	64% austenita	45% austenita	66% austenita
<b>Granulometria</b>	austenita 1,6	austenita 1,3	austenita 2,8
	ferrita 3,1	ferrita 3,3	ferrita 5,0

Segundo a Tabela 18, analisando o metal de base inoxidável superduplex UNS S32750 sem submissão a ciclos térmicos entre 200 e 400° C, tem-se 36% de ferrita e 64% de austenita em área, sendo que o tamanho de grão da austenita (1,6) é maior que o da ferrita (3,1). Após 1 ciclo térmico, a quantidade em área de ferrita aumenta (55%), enquanto a quantidade em área de austenita diminui. O grão austenítico aumenta de tamanho levemente (1,3) e o grão ferrítico fica levemente menor (3,3). Quando a amostra é submetida a 5 ciclos térmicos, o grão austenítico diminui de tamanho (2,8) em relação à amostra não submetida a ciclos térmicos bem como o grão ferrítico (5,0). A proporção em área de ferrita e austenita da

amostra submetida a 5 ciclos térmicos praticamente não apresenta variações em relação à amostra não submetida a ciclos térmicos.

O aço em estudo tem uma tendência à formação de fase Sigma e Epsilon a temperaturas entre 600 e 800° C, o que representa diminuição de resistência à corrosão e perda de propriedades mecânicas [1][8]. As temperaturas de formação destas fases nos aço inoxidáveis ricos em Cromo, são mais baixas do que para a formação das mesmas fases no aço duplex [18]. Por este motivo, uma possível formação destas fases pode ter influenciado nos resultados dos teores de ferrita e austenita observado na Tabela 21, na situação em que o metal de base foi submetido a 1 ciclo térmico entre 200 e 400 °C. A análise quantitativa de imagens somente pode detectar regiões claras e escuras na amostra analisada. Pela microscopia ótica, as regiões claras devem evidenciar os grãos austeníticos e as regiões escuras devem evidenciar os grãos ferríticos. Porém, no analisador de imagens, as regiões escuras podem estar evidenciando, além dos grãos ferríticos, também as formações de Sigma, que surgem nas interfaces ferrita/ferrita ou ferrita/austenita e têm composição química e formação semelhantes à da ferrita [23]. A formação de fase Epsilon (rica em cromo) também pode estar relacionada à formação de ferrita na proporção mostrada através do analisador de imagens. Devido à isso, pelo resultado do analisador de imagens, a proporção em área de ferrita aumentou de 36% (metal de base sem ciclos térmico) para 55% (metal de base com 1 ciclo térmico entre 200 e 400°C).

Quando as amostras do aço UNS S32750 são submetidas a 5 ciclos térmicos entre 200 e 400 °C, sofrem, conseqüentemente, 5 ciclos de resfriamento lento em atmosfera controlada. Estes ciclos de aquecimento e resfriamento podem restabelecer os teores de ferrita e austenita originais, conforme observado na Tabela 18. Neste caso, é possível que haja recristalização e refino da microestrutura porque o tamanho dos grãos de austenita e ferrita diminuiu em relação à amostra sem ciclagem térmica e à amostra submetida a 1 ciclo térmico.

- **Aporte térmico 0,8 kJ/mm**

Nas Figuras 64, 65 e 66 pode-se observar a microestrutura do metal de base, zona termicamente afetada e zona fundida do aço UNS S32750 soldado com aporte térmico de 0,8 kJ/mm e submetido a diferentes ciclos térmicos entre 200 e 400° C.

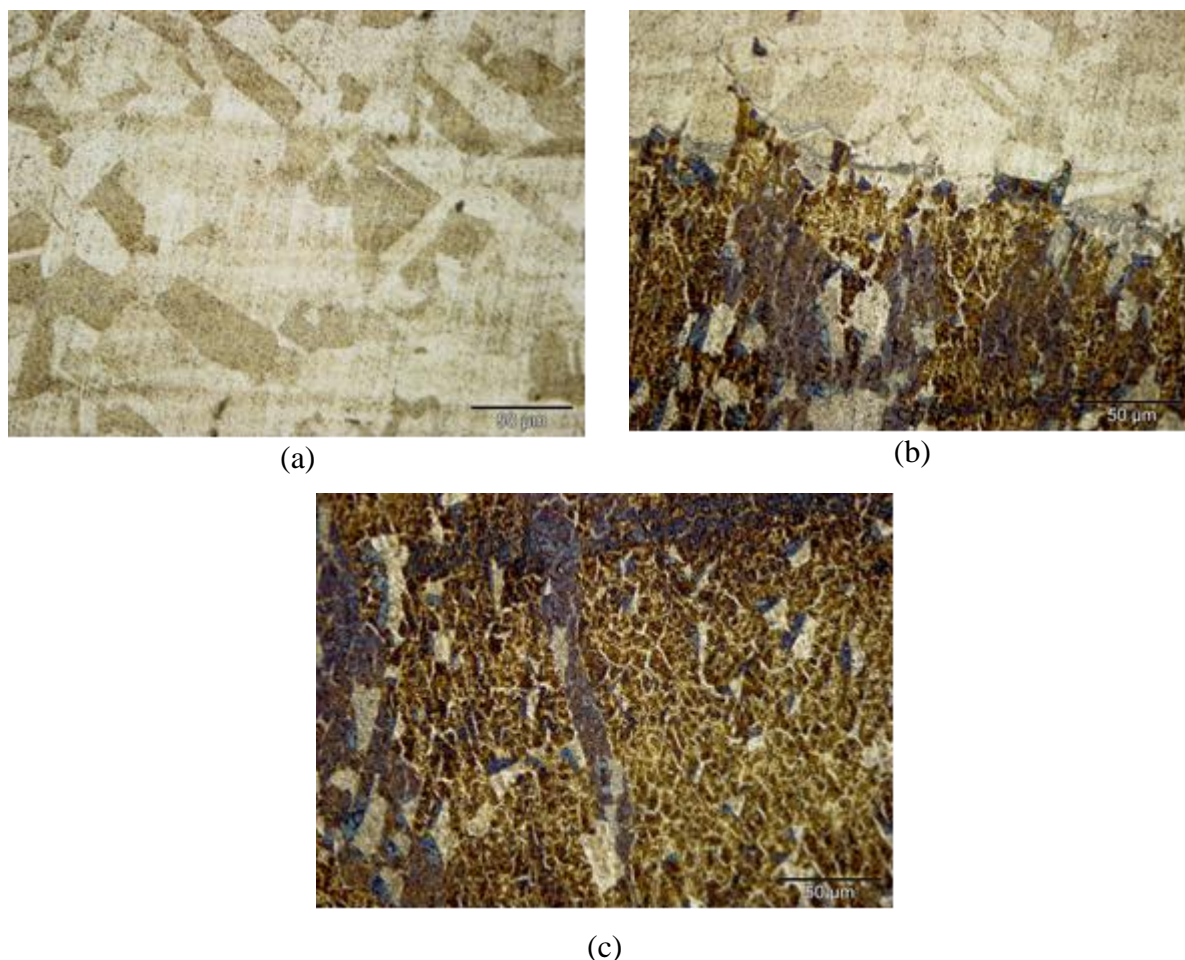


Figura 64 – Microestruturas do AISD UNS S32750, da amostra soldada com os parâmetros de soldagem 1 [0,8 kJ/mm], sem submissão a ciclos térmicos.  
(a) Metal de base; (b) Interface cordão/ZTA; (c) ZF.  
Ataque: Behara II e ampliação de (500x)

Na Figura 64b pode-se observar a estrutura de solidificação, a linha de fusão e a zona termicamente afetada (ZTA). Na ZTA pode-se observar que não houve crescimento de grão dos grãos austeníticos, pois a baixa energia de soldagem associada à baixa temperatura da ciclagem térmica (temperatura de trabalho) não foram suficientes para a ocorrência do fenômeno. Apenas em ciclagem térmica entre 600 e 750°C, é esperado o crescimento de grãos austeníticos na ZTA próximo à linha de fusão [44].



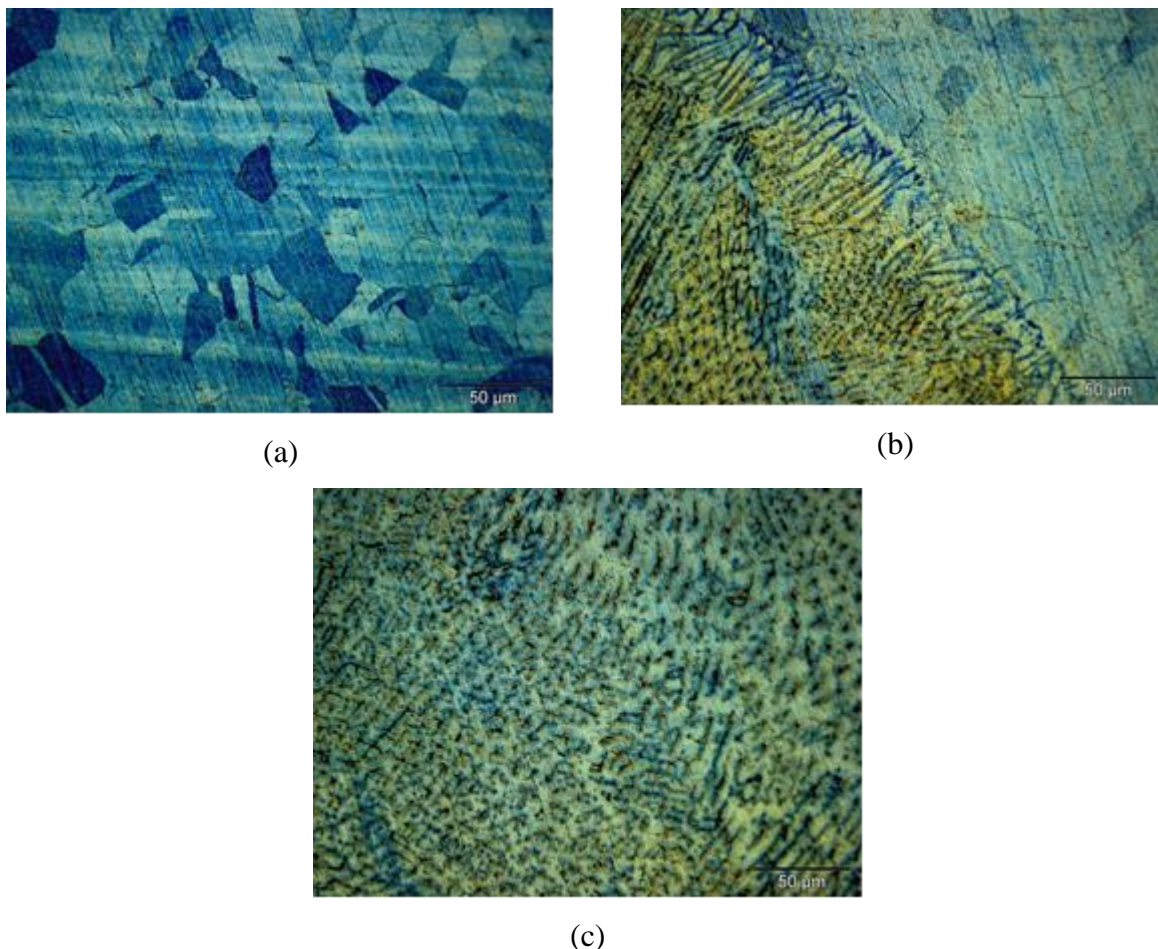


Figura 65 – Microestruturas do AISD UNS S32750, da amostra soldada com os parâmetros de soldagem 1 [0,8 kJ/mm], submetida a 1 ciclo térmico entre 200 e 400°C.  
(a) Metal de base; (b) Interface cordão/ZTA; (c) ZF.  
Ataque: Behara II e ampliação de (500x).

Após os 1 ciclo térmico, observa-se microestrutura bastante refinada na zona fundida (Figura 65c). Este comportamento corrobora com os resultados de dureza onde após 1 e 5 ciclos térmicos, as amostras apresentaram dureza superior às amostras não submetidas a ciclos térmicos. A temperatura dos ciclos térmicos não foi suficiente para provocar o aparecimento de nitretos de cromo no metal de base, nem mesmo precipitados sobre os grãos austeníticos, como ocorre a temperaturas mais altas, entre 600 e 750°C [44]. Este fenômeno também poderia ocorrer em aços duplex após soldagem com aporte térmico de aproximadamente 1,0 kJ/mm [23], mas não ocorreu nestas condições.

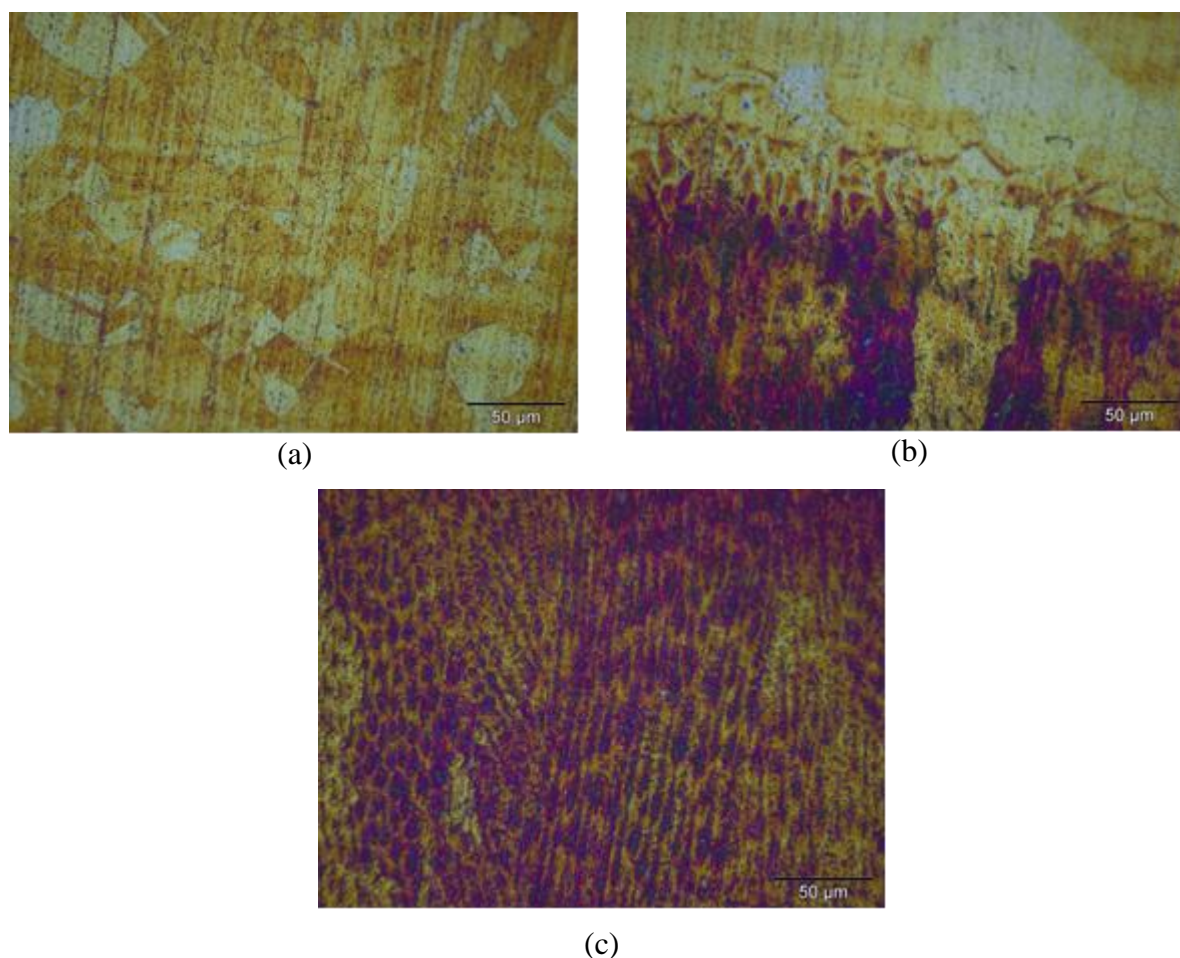


Figura 66 – Microestruturas do AISD UNS S32750, da amostra soldada com os parâmetros de soldagem 1 [0,8 kJ/mm], submetida a 5 ciclos térmicos entre 200 e 400°C.

(a) Metal de base; (b) Interface cordão/ZTA; (c) ZF.  
Ataque: Behara II e ampliação de (500x).

A submissão a 5 ciclos térmicos provocou o aparecimento de nitretos de cromo (pontos negros) no metal de base, principalmente precipitados sobre os grãos austeníticos, conforme se pode verificar na Figura 66a.

A proporção em área de ferrita e austenita e o tamanho dos grãos na ZTA do aço inoxidável superduplex UNS S 32750 soldado com aporte térmico 0,8 kJ/mm, sem submissão e ciclos térmicos e submetido a 1 e 5 ciclos térmicos entre 200 e 400° C são apresentados na Tabela 22.

Tabela 19 – Proporção em área de ferrita e austenita e granulometria na ZTA do aço inoxidável superduplex UNS S 32750 soldado com aporte térmico 0,8 kJ/mm, sem submissão a ciclos térmicos e submetido a 1 e 5 ciclos térmicos entre 200 e 400° C e metal de base não submetido a ciclos térmicos

<b>ZTA – aporte térmico 0,8 kJ/mm</b>	<b>METAL DE BASE UNS S32750 Sem ciclos térmicos</b>	<b>Amostra como soldada</b>	<b>Amostra soldada 1 ciclo térmico</b>	<b>Amostra soldada 5 ciclos térmicos</b>
<b>Porcentagem em área</b>	36% ferrita	52% ferrita	45% ferrita	33% ferrita
	64% austenita	48% austenita	55% austenita	67% austenita
<b>Granulometria</b>	austenita 1,6	austenita 6,7	austenita 1,2	austenita 4,3
	ferrita 3,1	ferrita 2,4	ferrita 3,9	ferrita 4,8

Analisando a ZTA da amostra, tem-se 52% de ferrita e 48% de austenita em área, sendo que o tamanho de grão da austenita (6,7) é menor que o da ferrita (2,4). Após 1 ciclo térmico, a quantidade em área de ferrita diminui para 45% em relação à amostra não submetida a ciclos térmicos, enquanto a quantidade em área de austenita aumenta para 55%. O grão austenítico aumenta de tamanho consideravelmente (1,2) e o grão ferrítico fica menor (3,9), em relação à amostra não submetida a ciclo térmico. Quando a amostra é submetida a 5 ciclos térmicos, o grão austenítico aumenta de tamanho (4,3), e o grão ferrítico diminui (4,8) em relação à amostra não submetida a ciclos térmicos. Na amostra submetida a 5 ciclos térmicos, a proporção em área de ferrita diminui ainda mais para 33% e a de austenita aumenta (67%) em relação à amostra não submetida a ciclos térmicos.

Através da observação do diagrama esquemático que define as diferentes zonas da junta soldada de acordo com a repartição térmica para um aço inoxidável duplex (Figura 29), pode-se observar que para um aço com aproximadamente 25% de cromo, como é o caso do aço UNS S32750, o aquecimento produzido por um aporte térmico de 0,8 kJ/mm pode promover na ZTA um aumento do teor de ferrita ( $\delta$ ) (36% de ferrita no metal de base para 52% na ZTA) para a amostra não submetida a ciclos térmicos, devido à velocidade de rápida de resfriamento, que pode promover a formação de maior quantidade de ferrita à temperatura ambiente [8].

Como observado na Tabela 19, o tamanho de grão ferrítico na ZTA (2,4) aumentou em relação ao tamanho de grão ferrítico no MB (3,1) para a amostra sem ciclos. O tamanho de grão austenítico na ZTA (6,7) reduziu bastante em relação ao tamanho de grão austenítico no MB (1,6) para a amostra sem ciclos. Esta mudança acompanhou o aumento da proporção de ferrita e a diminuição da proporção de austenita na ZTA em relação ao MB, o que é coerente.

Quando a amostra de aço superduplex soldada com aporte térmico de 0,8 kJ/mm é submetida a 1 ciclo térmico entre 200 e 400°C, a quantidade de austenita aumenta de 48% na amostra não submetida a ciclos térmicos para 55% na amostra submetida a 1 ciclo. A austenita começa a precipitar no contorno de grão ferrítico [2]. A quantidade de austenita formada é função do tempo e da temperatura. Como a velocidade de resfriamento das amostras foi pequena (em forno) uma maior fração volumétrica de austenita se formou. Consequentemente, o tamanho de grão austenítico aumentou (1,2) em relação ao tamanho de grão austenítico da amostra não submetida a ciclos térmicos (6,7) e o tamanho de grão ferrítico diminuiu (3,9) em relação ao tamanho de grão ferrítico (2,4) da amostra não submetida a ciclos térmicos.

A submissão das amostras soldadas com aporte térmico de 0,8 kJ/mm a 5 ciclos térmicos entre 200 e 400°C tem o efeito de reconstituir a microestrutura com relação à proporção de ferrita e austenita e do tamanho de grão destes microconstituintes. Cada resfriamento lento promove a precipitação de austenita no contorno de grão ferrítico, tendendo a restabelecer a proporção de ferrita durante os 5 ciclos térmicos. Com o aquecimento, que promove a precipitação de ferrita, e o resfriamento lento posterior que promove a precipitação de austenita, o efeito dos 5 ciclos pode tender ao equilíbrio da microestrutura com relação à fração volumétrica de cada uma das fases (33% de ferrita e 67% de austenita) e tamanho de grão dos microconstituintes (austenita 4,3 e ferrita 4,8).

- **Aporte térmico 1,4 kJ/mm**

Nas Figuras 67, 68 e 69 pode-se observar a microestrutura do metal de base, zona termicamente afetada e da zona fundida do aço UNS S32750 soldado com aporte térmico de 1,3 kJ/mm, submetido a diferentes ciclos térmicos entre 200 e 400° C.



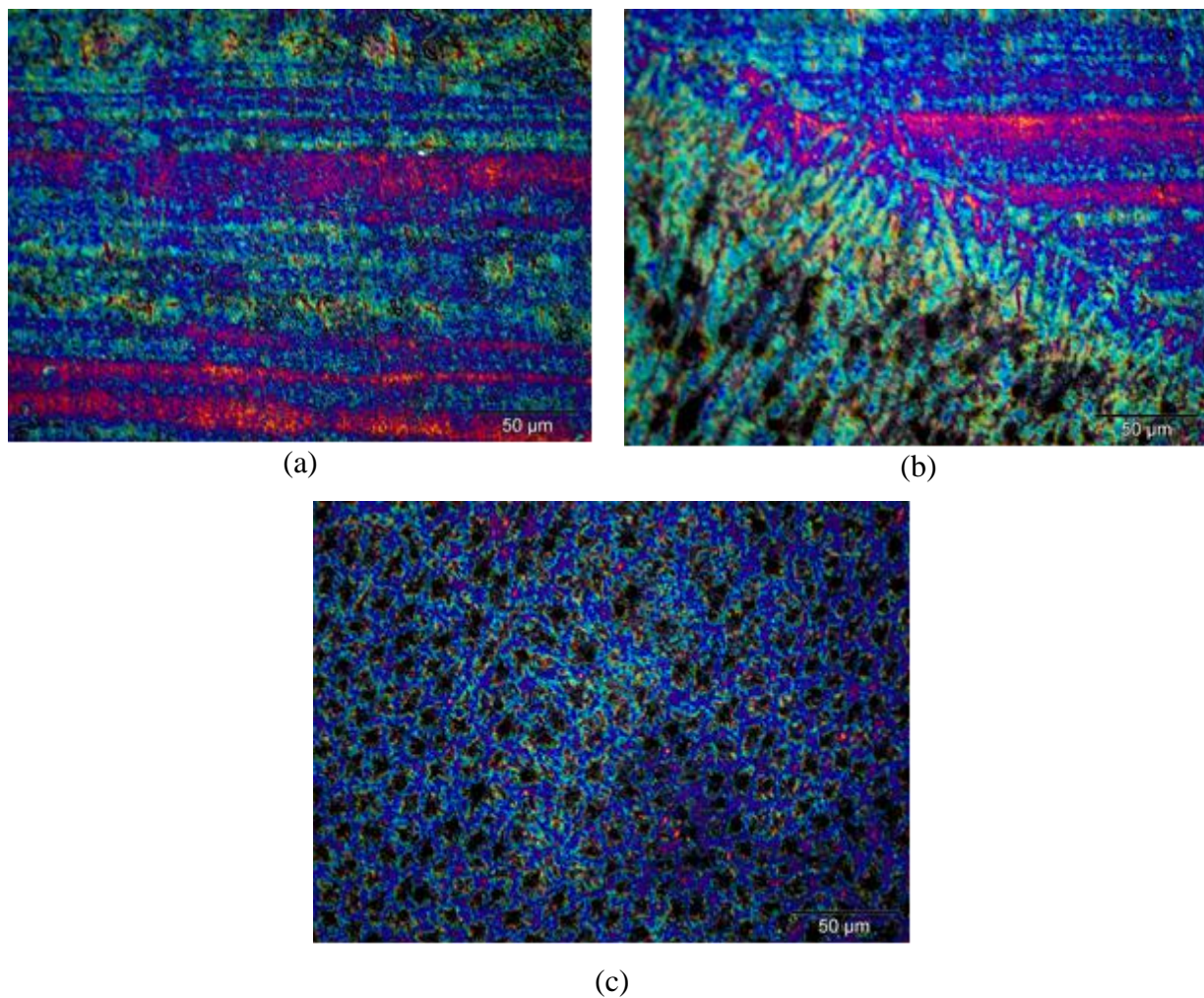


Figura 67 – Microestruturas do AISD UNS S32750, da amostra soldada com os parâmetros de soldagem 2 [1,3 kJ/mm], sem submissão a ciclos térmicos.  
(a) Metal de base; (b) Interface cordão/ZTA; (c) ZF.  
Ataque: Behara II e ampliado em (500x).

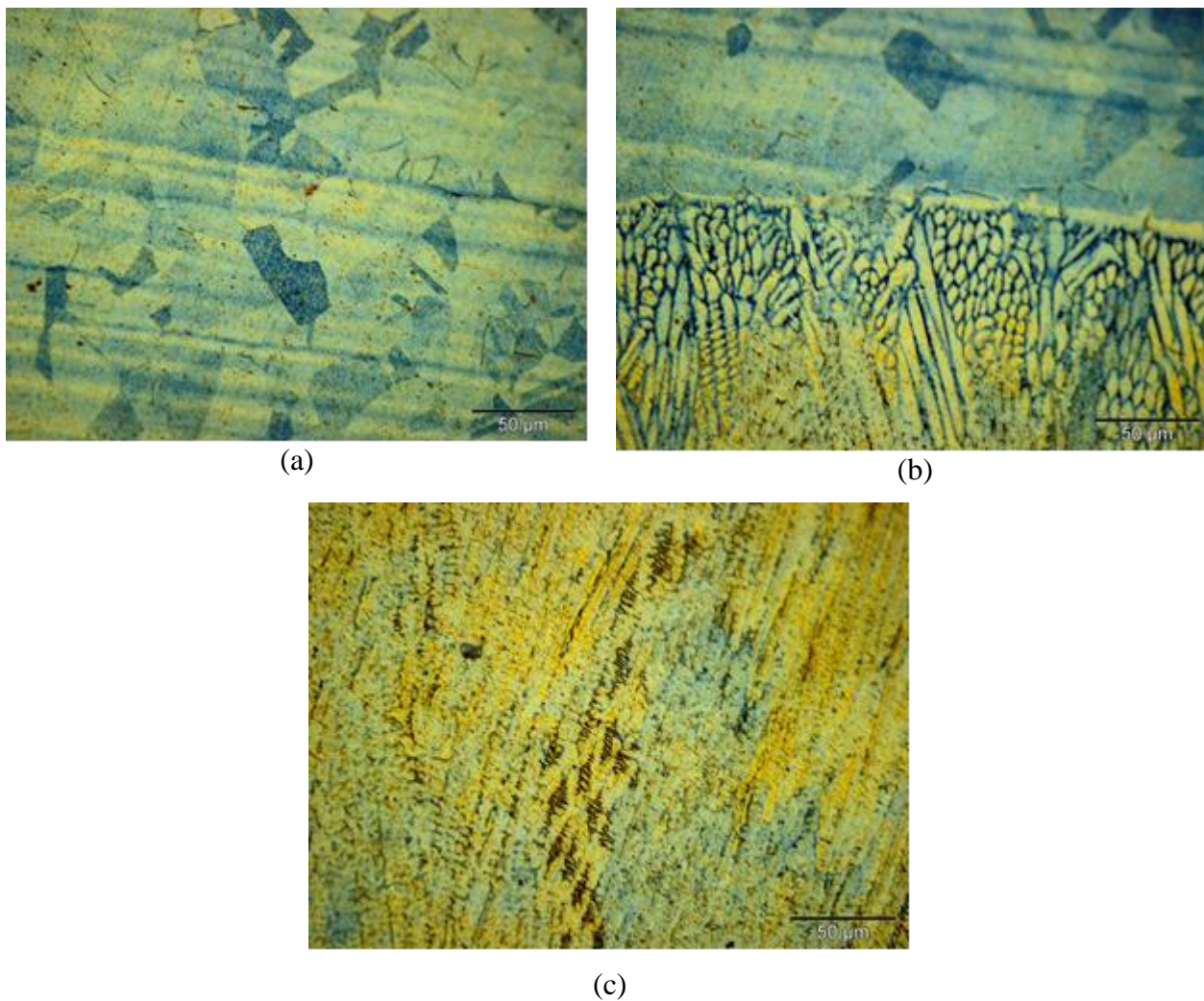


Figura 68 – Microestruturas do AISD UNS S32750, da amostra soldada com os parâmetros de soldagem 2 [1,3 kJ/mm], submetida a 1 ciclo térmico entre 200 e 400°C.  
(a) Metal de base; (b) Interface cordão/ZTA; (c) ZF.  
Ataque: Behara II e ampliação de (500x).



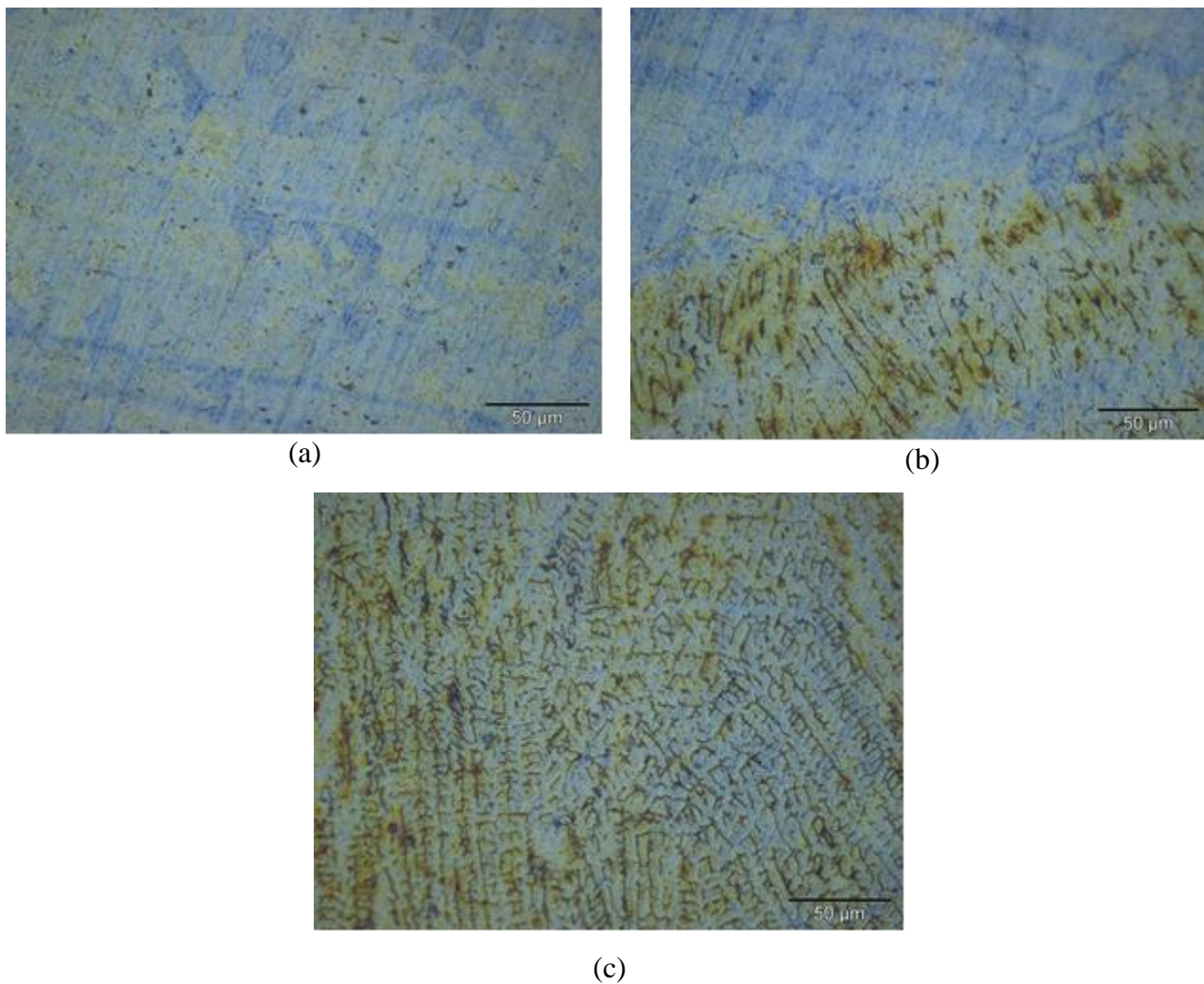


Figura 69 – Microestruturas do AISD UNS S32750, da amostra soldada com os parâmetros de soldagem 2 [1,3 kJ/mm], submetida a 5 ciclos térmicos entre 200 e 400°C.  
(a) Metal de base; (b) Interface cordão/ZTA; (c) ZF.  
Ataque: Behara II e ampliação de (500x).

A proporção em área de ferrita e austenita e o tamanho dos grãos na ZTA do aço inoxidável superduplex UNS S 32750 soldado com aporte térmico 1,3 kJ/mm, submetido a diferentes ciclos térmicos entre 200 e 400 °C são apresentados na Tabela 20.

Tabela 20 – Proporção em área de ferrita e austenita e granulometria na ZTA do aço inoxidável superduplex UNS S 32750 soldado com aporte térmico 1,3 kJ/mm, submetido a diferentes ciclos térmicos entre 200 e 400 °C e metal de base não submetido a ciclos térmicos.

<b>ZTA – aporte térmico 1,3 kJ/mm</b>	<b>METAL DE BASE UNS S32750 Sem ciclos térmicos</b>	<b>Amostra como soldada</b>	<b>Amostra soldada 1 ciclo térmico</b>	<b>Amostra soldada 5 ciclos térmicos</b>
<b>Porcentagem em área</b>	36% ferrita	79% ferrita	20% ferrita	43% ferrita
	64% austenita	21% austenita	80% austenita	57% austenita
<b>Granulometria</b>	austenita 1,6	austenita 5,5	austenita 1,4	austenita 4,1
	ferrita 3,1	ferrita 1,4	ferrita 2,5	ferrita 4,3

Segundo a Tabela 20, na ZTA do aço inoxidável superduplex UNS S32750 soldado com aporte térmico de 1,3 kJ/mm, sem submissão a ciclos térmicos, tem-se 79% de ferrita e 21% de austenita em área, sendo que o tamanho de grão da austenita (5,5) é menor que o da ferrita (1,4). Após 1 ciclo térmico, a quantidade em área de ferrita diminui (20%) em relação à amostra não submetida a ciclos térmicos, enquanto a quantidade em área de austenita aumenta (80%) em relação à amostra soldada não submetida a ciclos térmicos. O grão austenítico aumenta de tamanho (4,1) e o grão ferrítico fica menor (4,3), em relação à amostra não submetida a ciclo térmico. Quando a amostra é submetida a 5 ciclos térmicos, o grão austenítico aumenta de tamanho (1,4), e o grão ferrítico diminui (2,5) em relação à amostra não submetida a ciclos térmicos. Na amostra submetida a 5 ciclos térmicos, a proporção em área de ferrita aumenta para 43% e a de austenita diminui para 57% em relação à amostra não submetida a ciclos térmicos.

O tamanho de grão ferrítico na ZTA (1,4) aumentou em relação ao tamanho de grão ferrítico no MB (3,1) para a amostra sem ciclos. O tamanho de grão austenítico na ZTA (5,5) reduz-se significativamente em relação ao tamanho de grão austenítico no MB (1,8) para a amostra sem ciclos. Esta mudança acompanhou o aumento da proporção de ferrita e a diminuição da proporção de austenita na ZTA em relação ao MB, o que parece ser coerente.

Quando a amostra de aço superduplex soldada com aporte térmico de 1,3 kJ/mm é submetida a 1 ciclo térmico entre 200 e 400°C, a quantidade de austenita aumenta de 21% na amostra não submetida a ciclos térmicos para 80% na amostra submetida a 1 ciclo. A austenita começa a precipitar no contorno de grão ferrítico. A quantidade de austenita formada é função do tempo e da temperatura [2]. Como a velocidade de resfriamento das amostras foi pequena (em forno) uma maior fração volumétrica de austenita se formou.



Consequentemente, o tamanho de grão austenítico aumentou (1,4) em relação ao tamanho de grão austenítico da amostra não submetida a ciclos térmicos (5,5) e o oposto ocorreu com o tamanho de grão ferrítico.

A submissão das amostras soldadas com aporte térmico de 1,3 kJ/mm a 5 ciclos térmicos entre 200 e 400°C parece ter o efeito de reconstituir a microestrutura com relação à proporção de ferrita e austenita, mesmo que a quantidade de ferrita ainda seja inferior à quantidade da amostra não submetida a ciclos térmicos, e ao tamanho de grão destes microconstituintes.

Cada resfriamento lento promove a precipitação de austenita no contorno de grão ferrítico. O aquecimento a cada ciclo, tende a restabelecer a proporção de ferrita durante os 5 ciclos térmicos. Para um inoxidável com alto teor de cromo (24,95%), como é o caso do superduplex UNS S32750, a temperatura de 400°C é aquela na qual a ferrita ( $\delta$ ) começa a formar-se durante o aquecimento. O aquecimento a 400°C promove a precipitação de ferrita e, após, o resfriamento lento posterior promove a precipitação de austenita. O efeito dos 5 ciclos pode ser o equilíbrio da microestrutura com relação à fração volumétrica de cada uma das fases (43% de ferrita e 57% de austenita) e tamanho de grão dos microconstituintes (austenita 4,1 e ferrita 4,3).

- **Aporte térmico 3,4 kJ/mm**

Nas Figuras 70, 71 e 72 pode-se observar a microestrutura do metal de base, zona termicamente afetada e zona fundida do aço UNS S32750 soldado com aporte térmico de 3,4 kJ/mm, sem submissão a ciclos térmicos, submetido a 1 ciclo térmico entre 200 e 400° C e submetido a 5 ciclos térmicos entre 200 e 400 °C.

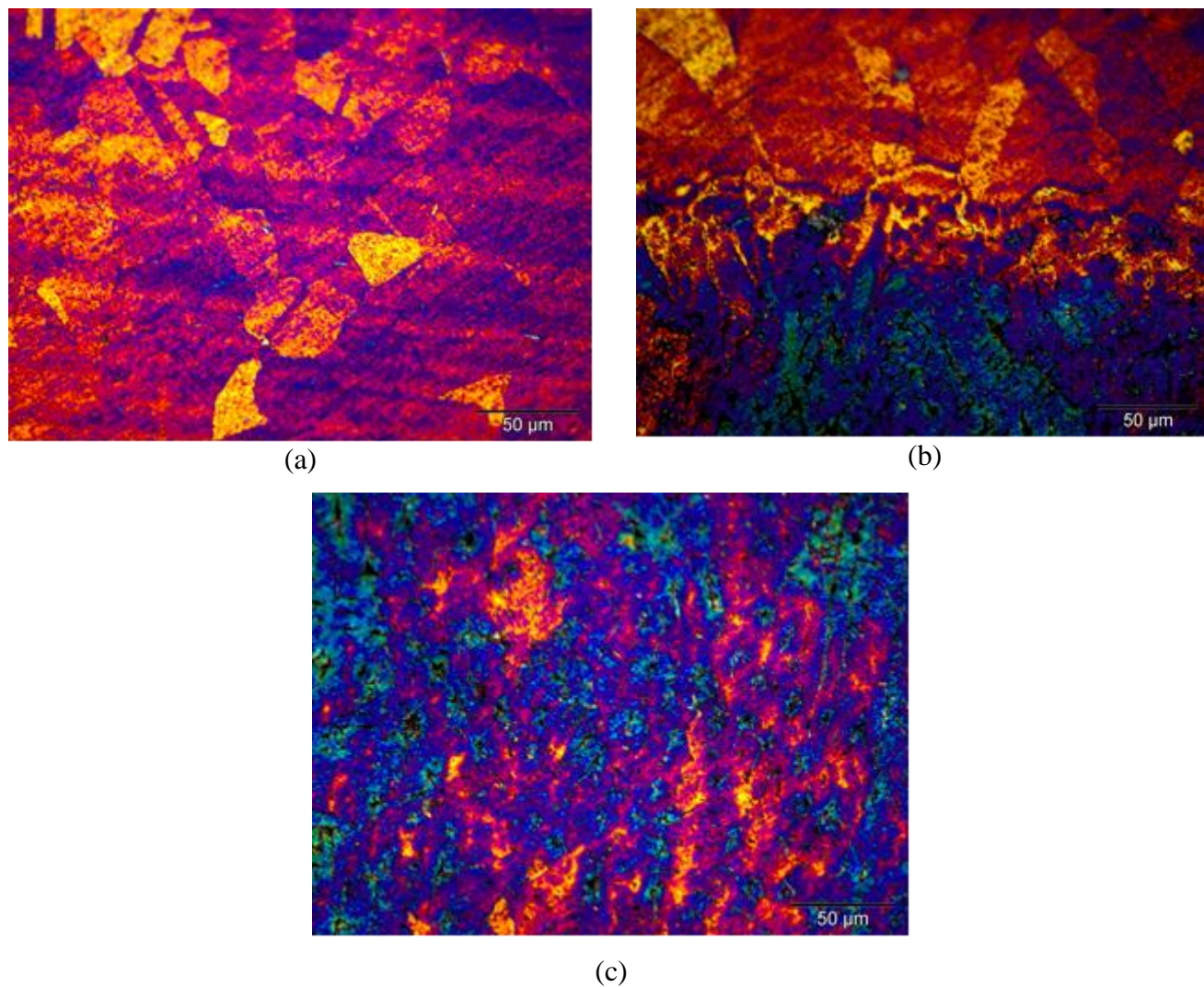


Figura 70 – Microestruturas do AISD UNS S32750, da amostra soldada com os parâmetros de soldagem 3 [3,4 kJ/mm], sem submissão a ciclos térmicos.

(a) Metal de base; (b) Interface cordão/ZTA; (c) ZF.  
Ataque: Behara II e ampliação de (500x)

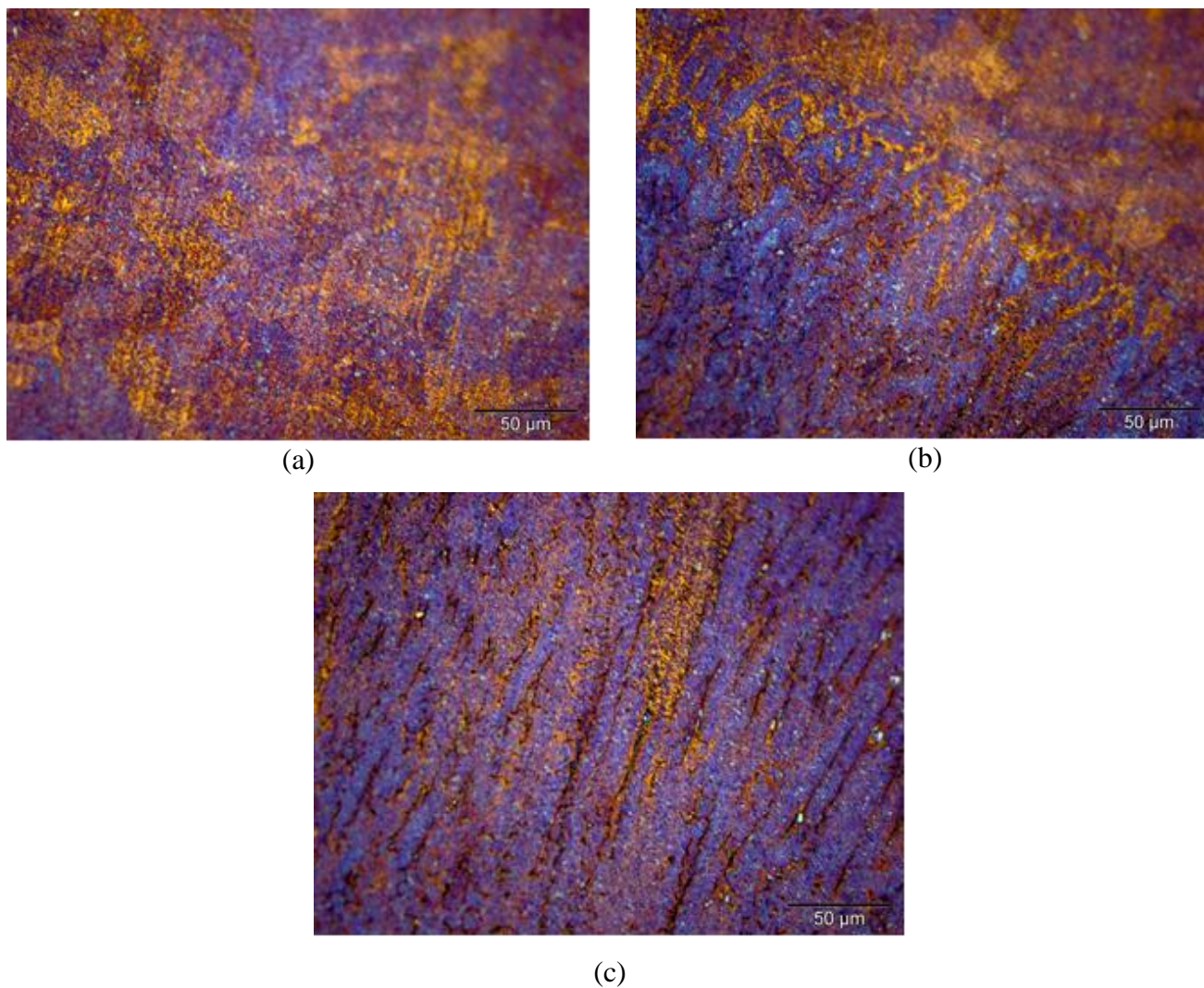


Figura 83 – Microestruturas do AISD UNS S32750, da amostra soldada com os parâmetros de soldagem 3 [3,4 kJ/mm], submetida a 1 ciclo térmico entre 200 e 400°C.

(a) Metal de base (500x); (b) Interface cordão/ZTA (500x); (c) ZF (500x).

Ataque: Behara II



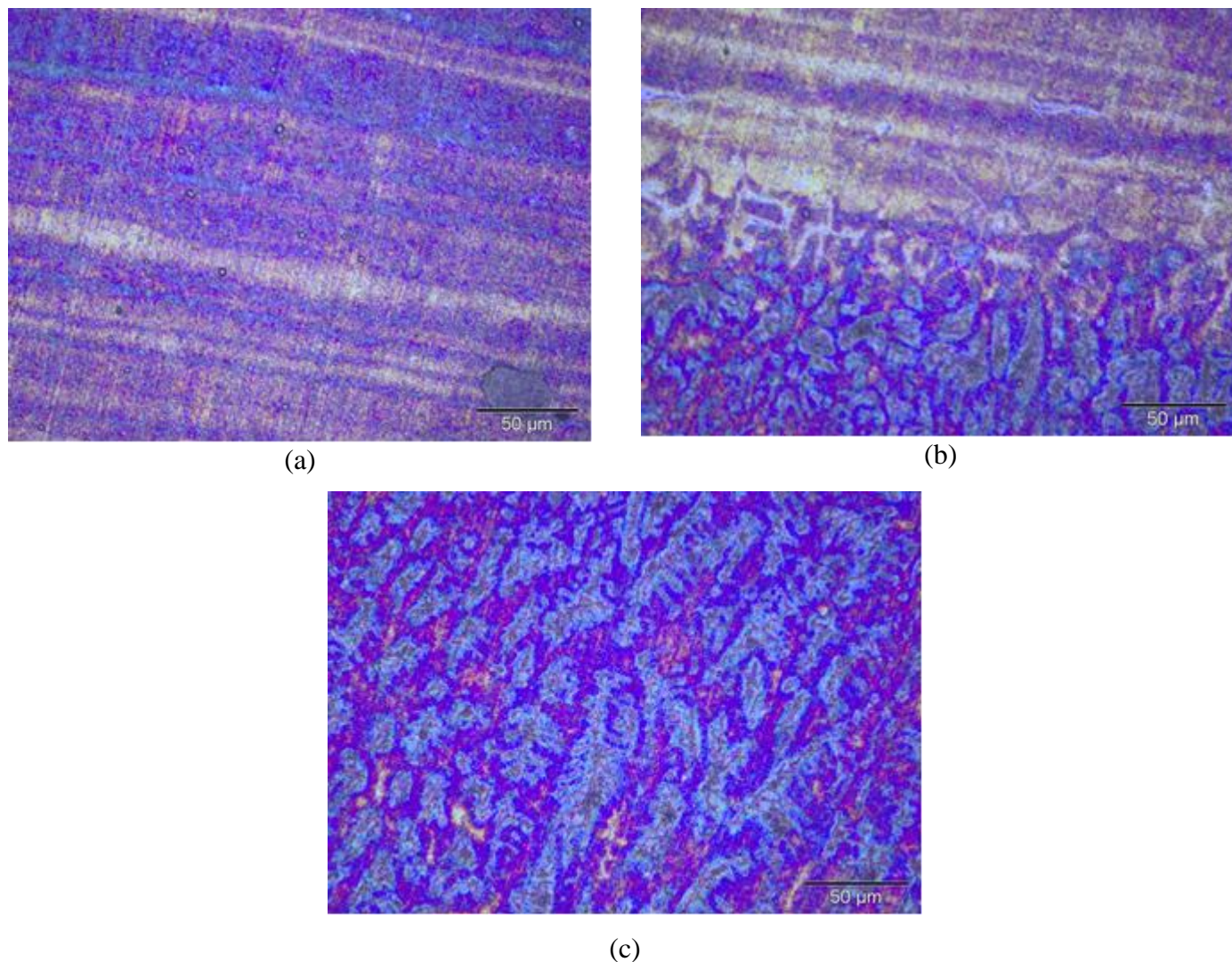


Figura 72 – Microestruturas do AISD UNS S32750, da amostra soldada com os parâmetros de soldagem 3 [3,4 kJ/mm], submetida a 5 ciclos térmicos entre 200 e 400°C.

(a) Metal de base; (b) Interface cordão/ZTA; (c) ZF.

Ataque: Behara II e ampliação de (500x).

A proporção em área de ferrita e austenita e o tamanho dos grãos na ZTA do aço inoxidável superduplex UNS S 32750 soldado com aporte térmico 3,4 kJ/mm, submetido a diferentes ciclos térmicos entre 200 e 400 °C são apresentados na Tabela 21.

Tabela 24 – Proporção em área de ferrita e austenita e granulometria na ZTA do aço inoxidável superduplex UNS S 32750 soldado com aporte térmico 3,4 kJ/mm, submetido a diferentes ciclos térmicos entre 200 e 400° C e metal de base não submetido a ciclos térmicos.

<b>ZTA – aporte térmico 3,4 kJ/mm</b>	<b>METAL DE BASE UNS S32750 Sem ciclos térmicos</b>	<b>Amostra como soldada</b>	<b>Amostra soldada 1 ciclo térmico</b>	<b>Amostra soldada 5 ciclos térmicos</b>
<b>Porcentagem em área</b>	36% ferrita	20% ferrita	21% ferrita	31% ferrita
	64% austenita	80% austenita	79% austenita	69% austenita
<b>Granulometria</b>	austenita 1,6	austenita 2,9	austenita 2,9	austenita 2,8
	ferrita 3,1	ferrita 2,3	ferrita 5,5	ferrita 4,4

Segundo a Tabela 21, na ZTA do aço inoxidável superduplex UNS S32750 soldado com aporte térmico de 3,4 kJ/mm, sem submissão a ciclos térmicos, tem-se 20% de ferrita e 80% de austenita em área, sendo que o tamanho de grão da austenita (2,9) é menor que o da ferrita (2,3). Após 1 ciclo térmico, a quantidade em área de ferrita aumenta levemente (21%) em relação à amostra não submetida a ciclos térmicos, enquanto a quantidade em área de austenita reduz levemente (79%) em relação à amostra não submetida a ciclos térmicos. O grão austenítico mantém o tamanho (2,9) e o grão ferrítico fica menor (5,5), em relação à amostra não submetida a ciclo térmico. Quando a amostra é submetida a 5 ciclos térmicos, o grão austenítico aumenta levemente de tamanho (2,8), e o grão ferrítico diminui (4,4) em relação à amostra não submetida a ciclos térmicos. Na amostra submetida a 5 ciclos térmicos, a proporção em área de ferrita aumenta (31%) e a de austenita diminui (69%) em relação à amostra não submetida a ciclos térmicos.

O alto teor de cromo presente no aço superduplex UNS S32750 utilizado neste trabalho (24,95% Cr) pode ser o responsável pela presença de 21% de ferrita e 79% de austenita nas amostras submetidas a aporte térmico de 3,4 kJ/mm. O efeito do aquecimento para este aporte térmico pode ter sido o mesmo provocado por 1 ciclo térmico entre 200 e 400°C no metal de base (possível formação de fases Sigma e Epsilon). As temperaturas de formação destas fases nos aços inoxidáveis ricos em Cromo, como é o caso do aço utilizado neste trabalho, são mais baixas do que para a formação das mesmas fases no aço duplex [18]. A possível formação destas fases pode ter influenciado nos resultados dos teores de ferrita e austenita observado na Tabela 21, para a amostra soldada foi submetida a aporte térmico de 3,4 kJ/mm. A análise quantitativa de imagens somente pode detectar regiões claras e escuras na amostra analisada. Pela microscopia ótica, as regiões claras devem evidenciar os grãos austeníticos e as regiões escuras devem evidenciar os grãos ferríticos. Porém, no analisador de

imagens, as regiões escuras podem indicar, além dos grãos ferríticos, as formações de Sigma, que surgem nas interfaces ferrita/ferrita ou ferrita/austenita e têm composição química e formação semelhantes à da ferrita [23]. A formação de fase Epsilon (rica em cromo) também pode estar sendo relacionadas à formação de ferrita na proporção mostrada através do analisador de imagens.

Quando a amostra de aço superduplex soldada com aporte térmico de 3,4 kJ/mm é submetida a 1 ciclo térmico entre 200 e 400°C, a quantidade de austenita diminui de 80% na amostra não submetida a ciclos térmicos para 79% na amostra submetida a 1 ciclo. Neste caso, como praticamente não houve variação do teor de austenita, o ciclo térmico não influenciou na variação dos teores. O tamanho de grão austenítico (2,9) não se alterou em relação ao tamanho de grão austenítico da amostra não submetida a ciclos térmicos e o tamanho de grão ferrítico diminuiu (5,5) em relação ao tamanho de grão ferrítico (2,3) da amostra não submetida a ciclos térmicos.

A submissão das amostras soldadas com aporte térmico de 3,4 kJ/mm a 5 ciclos térmicos entre 200 e 400 °C parece ter o efeito de reconstituir levemente a microestrutura com relação à proporção de ferrita e austenita e provocar o aumento do tamanho de grão ferrítico. Cada resfriamento lento promove a precipitação de austenita no contorno de grão ferrítico. O aquecimento a cada ciclo, tende a restabelecer a proporção de ferrita durante os 5 ciclos térmicos. Para um inoxidável com alto teor de cromo (24,95%), como é o caso do superduplex UNS S32750, a temperatura de 400°C é aquela na qual a ferrita ( $\delta$ ) começa a se formar durante o aquecimento. O aquecimento promove a precipitação de ferrita e, após, haverá o resfriamento lento posterior promove a precipitação de austenita, porém, este efeito é menos pronunciado para o aporte térmico de 3,4 kJ/mm que para os aportes térmicos de 0,8 e 1,4 kJ/mm.

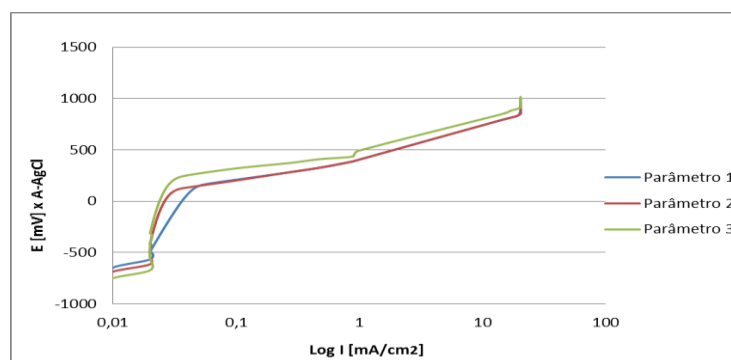
### 5.3 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA – VARREDURA LINEAR DE POTENCIAIS

Para a comparação dos valores obtidos nestes ensaios, serão utilizados os valores de  $E^*$  (Potencial de Corrosão),  $E_{pites}$  (Potencial eletroquímico onde se inicia o aparecimento de pites) e  $I_p$  (Corrente na formação de pites) do metal de base. Estes valores podem ser observados na Tabela 22. Os gráficos da Figura 73 representam as curvas de polarização

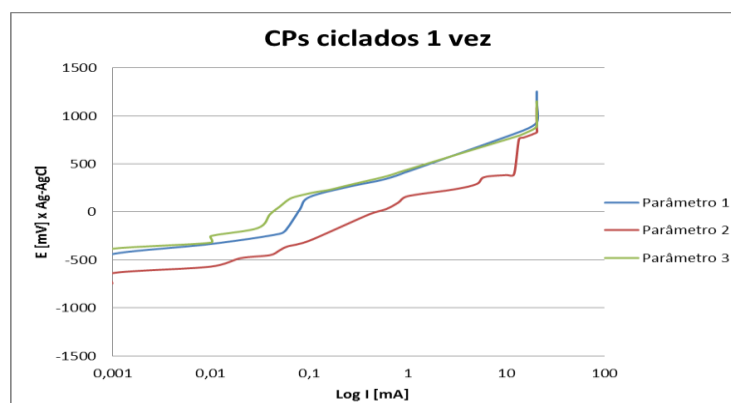
comparando as amostras soldadas com os parâmetros de soldagem 1, 2 e 3 nas condições de não cicladas e cicladas 5 vezes.

Tabela 22 - Valores de  $E^*$ ,  $E_{pita}$  e  $I_p$  para o aço UNS S3275 [60].

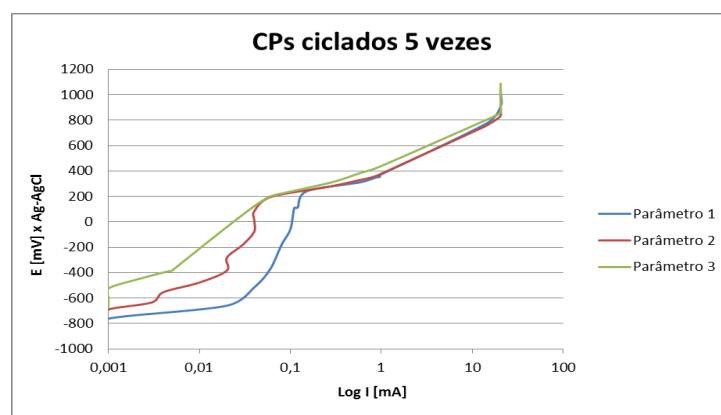
$E^*$ [mV]	$E_{pita}$ [mV]	$I_p$ [mA/cm <sup>2</sup> ]
-281	1121,6	0,0182



(a)



(b)



(c)

Figura 73 – Curvas de polarização das amostras soldadas após ensaio de corrosão: (a) Não cicladas; (b) Cicladas 1 vez e (c) Cicladas 5 vezes.

Nas Figuras 74 e 75 pode-se observar a comparação entre as amostras soldadas com os parâmetros de soldagem 1, 2 e 3 não submetidas a ciclos térmicos e o metal de base (aço UNS S32750).

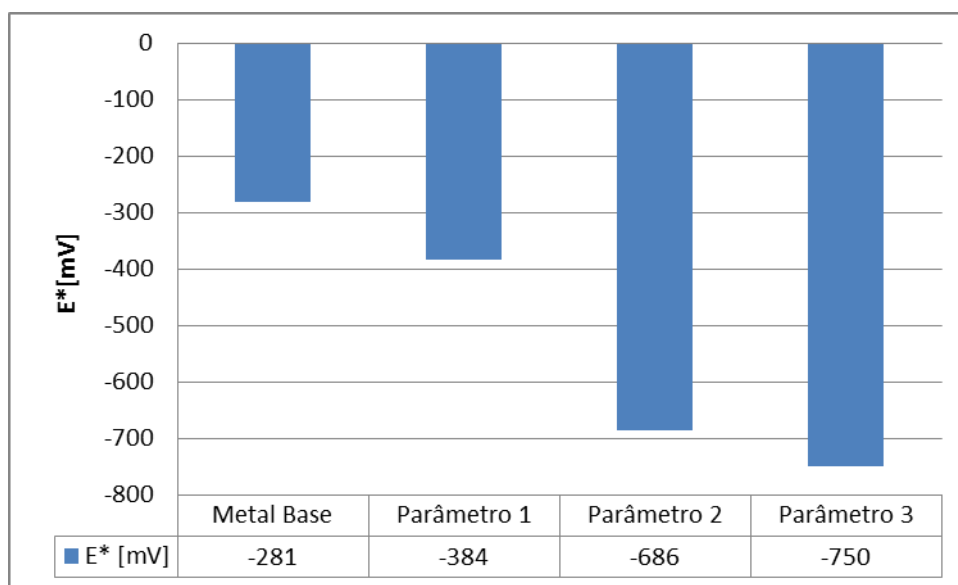


Figura 74 – Comparação entre o Potencial de Corrosão ( $E^*$ ) dos corpos de prova soldados com os 3 parâmetros de soldagem não ciclados e o metal de base UNS S32750.

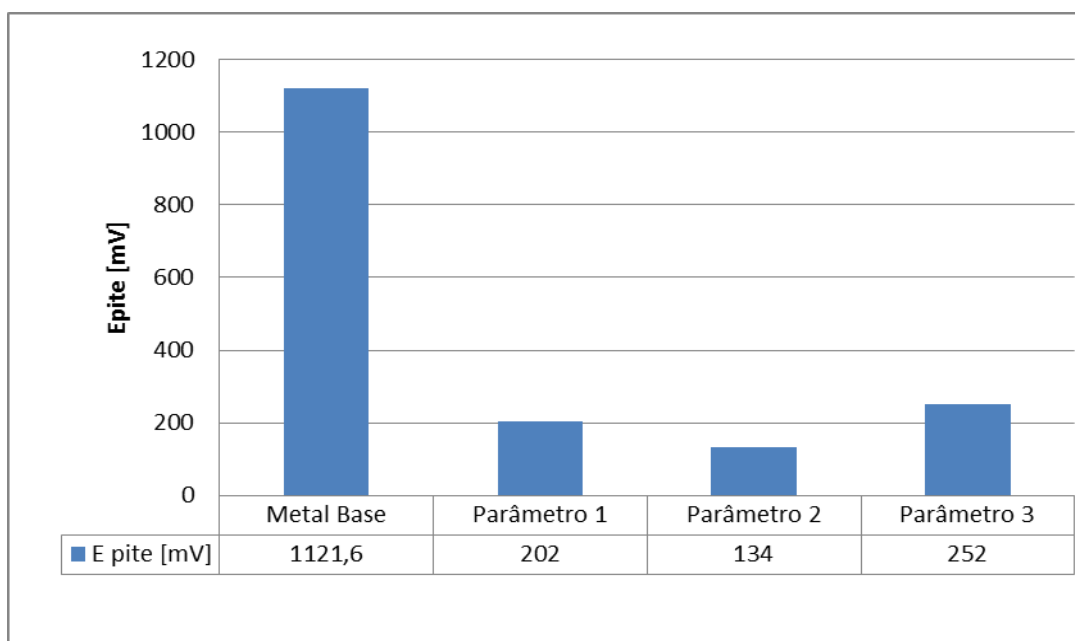


Figura 75 – Comparação entre o Potencial de formação de pite ( $E_{pite}$ ) dos corpos de prova soldados com os 3 parâmetros de soldagem não ciclados e o metal de base UNS S32750.



Com base nos resultados apresentados na Figura 74, é possível afirmar que o potencial  $E^*$  (Potencial de Corrosão) das amostras soldadas não cicladas variou significativamente. Para as amostras soldadas com o parâmetro de soldagem 1, o  $E^*$  foi aproximadamente 36% mais baixo que o  $E^*$  do metal de base UNS S32750, para as amostras soldadas com parâmetro de soldagem 2, o  $E^*$  foi aproximadamente 144% mais baixo que o  $E^*$  do metal de base UNS S32750 e para as amostras soldadas com parâmetro de soldagem 3, o  $E^*$  foi aproximadamente 167% mais baixo que o  $E^*$  do metal de base UNS S32750.

Com relação ao Epite (Potencial eletroquímico onde inicia o aparecimento de pites), apresentados na Figura 75, é possível afirmar que as variações foram pequenas para as amostras soldadas não cicladas. Para as amostras soldadas com o parâmetros de soldagem 1 e 2, o Epite foi aproximadamente 18% o Epite do metal de base UNS S32750 e para as amostras soldadas com parâmetro de soldagem 3, o Epite foi aproximadamente 22% o Epite do metal de base UNS S32750. Na Figura 76 pode-se observar a comparação de  $I_p$  (corrente de formação de pites) entre as amostras soldadas com os parâmetros de soldagem 1, 2 e 3 não submetidas a ciclos térmicos e o metal de base (aço UNS S32750).

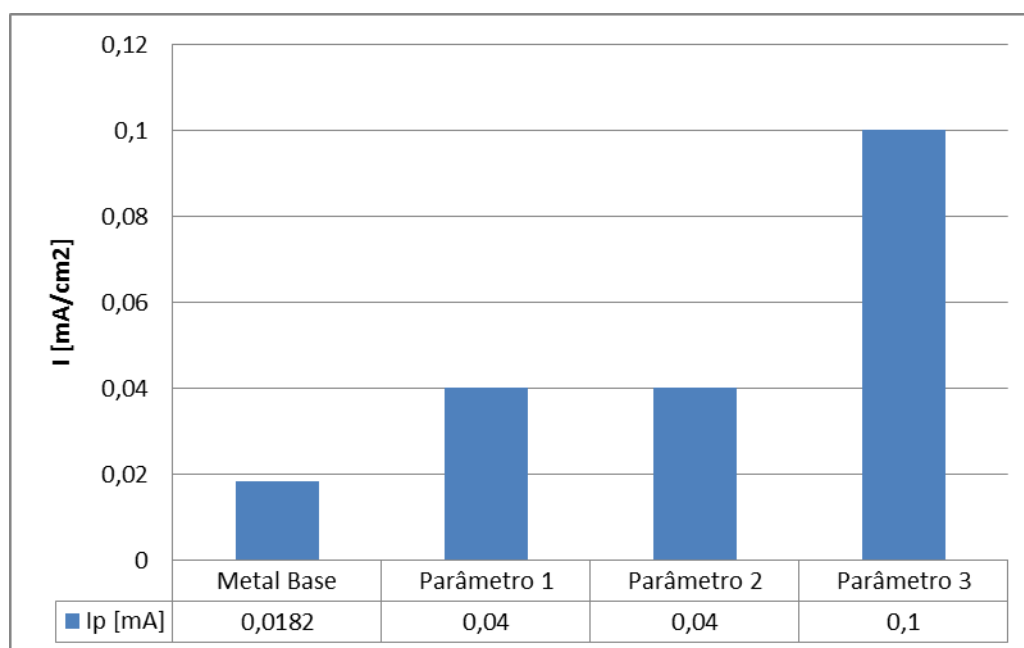


Figura 76 - Comparação de  $I_p$  (corrente de formação de pites) entre as amostras soldadas com os parâmetros de soldagem 1, 2 e 3 não submetidas a ciclos térmicos e o metal de base (aço UNS S32750).

Com base nos resultados apresentados na Figura 76, é possível afirmar que o valor da corrente na formação dos pites ( $I_p$ ) foi aproximadamente 200% maior para amostras soldadas

com parâmetros 1 e 2 se comparadas com o valor da mesma grandeza para o metal de base. O valor da corrente de formação de pites ( $I_p$ ) das amostras soldadas com parâmetro 3 mostrou-se 500% maior que o valor da  $I_p$  do metal de base.

Nas Figuras 77 e 78 pode-se observar a comparação entre as amostras soldadas com os parâmetros de soldagem 1, 2 e 3 submetidas a 1 ciclo térmico e o metal de base (aço UNS S32750).

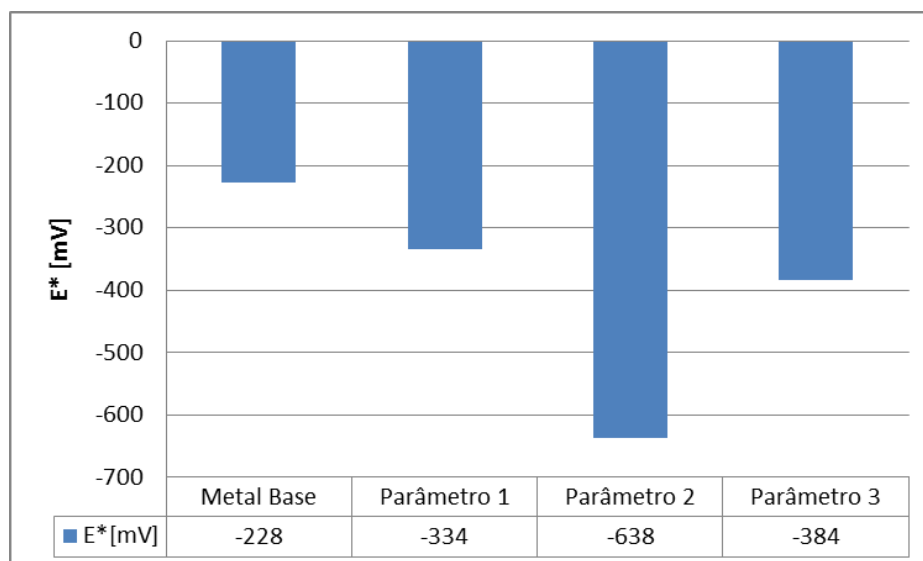


Figura 77 – Comparação entre o Potencial de Corrosão ( $E^*$ ) dos corpos de prova soldados com os 3 parâmetros de soldagem ciclados 1 vez e o metal de base UNS S32750.

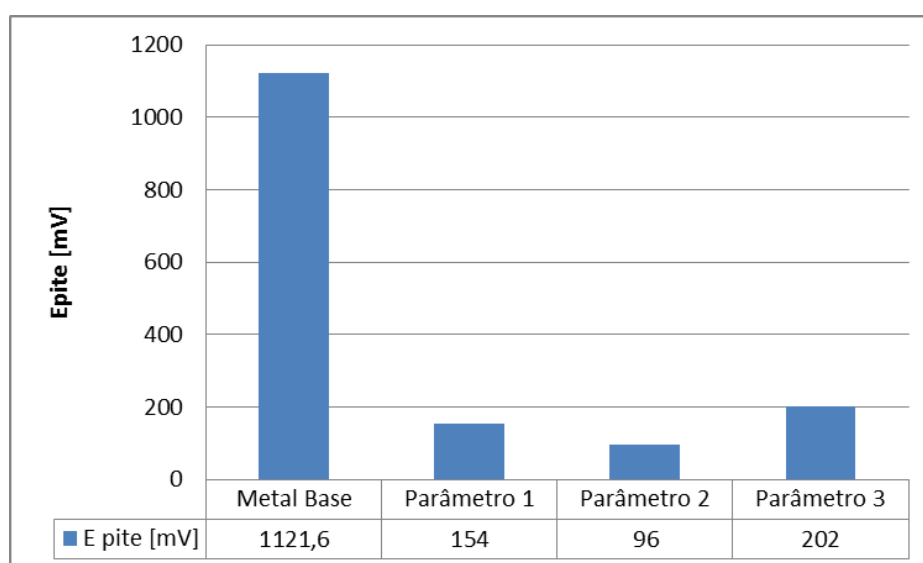


Figura 78 – Comparação entre o Potencial de formação de pite ( $E_{pite}$ ) dos corpos de prova soldados com os 3 parâmetros de soldagem ciclados 1 vez e o metal de base UNS S32750.

Com base nos resultados apresentados na Figura 77, é possível afirmar que o potencial  $E^*$  (Potencial de Corrosão) das amostras soldadas cicladas 1 vez sofreu alterações para os parâmetros 1, 2 e 3. Para as amostras soldadas com o parâmetro de soldagem 1 e 3, o  $E^*$  foi aproximadamente 46% mais baixo que o  $E^*$  do metal de base UNS S32750, para as amostras soldadas com parâmetro de soldagem 2, o  $E^*$  foi aproximadamente 180% mais baixo que o  $E^*$  do metal de base UNS S32750.

Com relação ao Epite, com base nos resultados apresentados na da Figura 78, é possível afirmar que foram significativas as alterações de valores para as amostras soldadas cicladas 1 vez. Para as amostras soldadas com o parâmetros de soldagem 2 o Epite foi aproximadamente 8,6% o Epite do metal de base UNS S32750 e para as amostras soldadas com parâmetros de soldagem 2 e 3, o Epite foi aproximadamente igual a 14% o Epite do metal de base UNS S32750.

Na Figura 79 pode-se observar a comparação de  $I_p$  (corrente de formação de pites) entre as amostras soldadas com os parâmetros de soldagem 1, 2 e 3 submetidas a 1 ciclo térmico e o metal de base (aço UNS S32750).

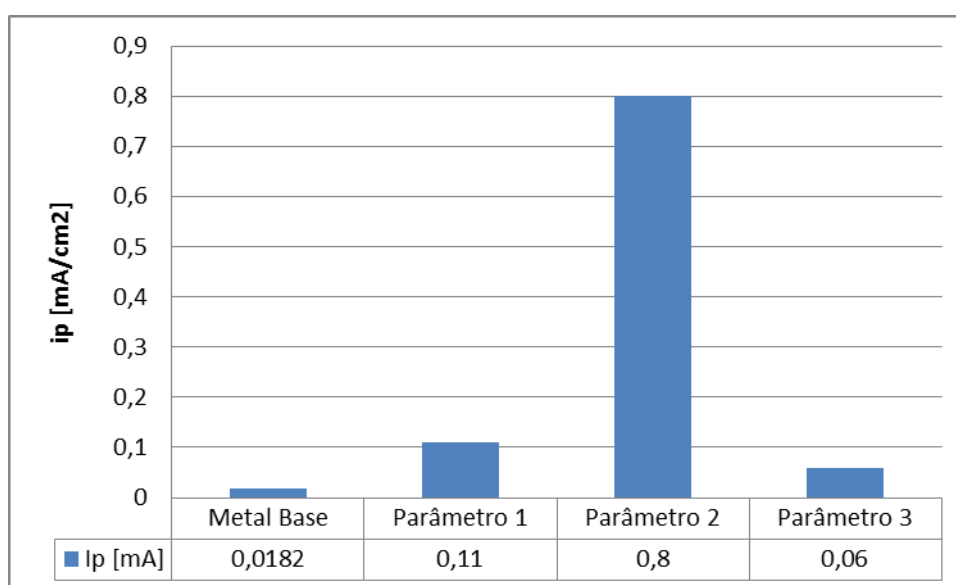


Figura 79 - Comparação de  $I_p$  (corrente de formação de pites) entre as amostras soldadas com os parâmetros de soldagem 1, 2 e 3 submetidas a 1 ciclo térmico e o metal de base (aço UNS S32750).

Com base nos resultados apresentados na Figura 79, é possível afirmar que o valor da corrente na formação dos pites ( $I_p$ ) foi aproximadamente 600% maior para amostras soldadas com parâmetros 1 e 300% vezes para as amostras soldadas com parâmetro 3, se comparadas

com o valor da mesma grandeza para o metal de base. O valor da corrente de formação de pites ( $i_p$ ) das amostras soldadas com parâmetro 2, mostrou-se aproximadamente 400% maior que o valor da  $i_p$  do metal de base.

Nas Figuras 80 e 81 pode-se observar a comparação entre as amostras soldadas com os parâmetros de soldagem 1, 2 e 3 submetidas a 5 ciclos térmicos e o metal de base (aço UNS S32750).

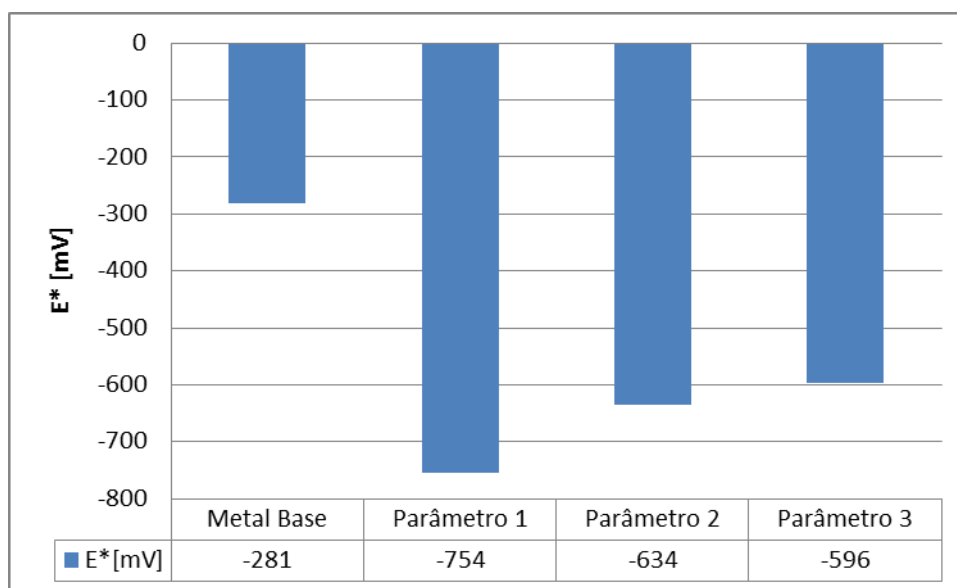


Figura 80 – Comparação entre o Potencial de Corrosão ( $E^*$ ) dos corpos de prova soldados com os 3 parâmetros de soldagem ciclados 5 vezes e o metal de base UNS S32750.

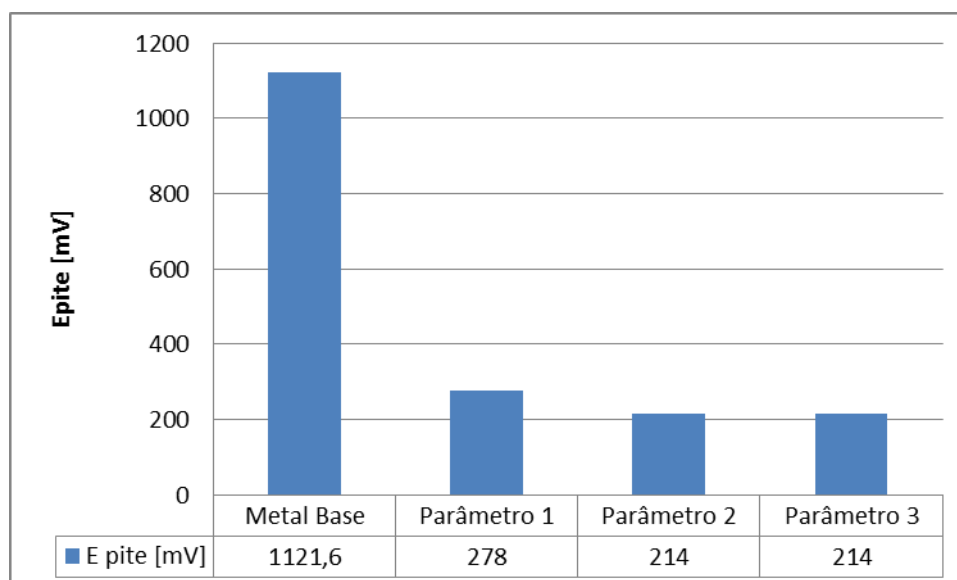


Figura 81 – Comparação entre o Potencial de formação de pite ( $E_{pité}$ ) dos corpos de prova soldados com os 3 parâmetros de soldagem ciclados 5 vezes e o metal de base UNS S32750.

Com base nos resultados apresentados na Figura 80, é possível afirmar que o potencial  $E^*$  das amostras soldadas cicladas 5 vezes sofreu alterações significativas para os parâmetros 1, 2 e 3. Para as amostras soldadas com o parâmetro de soldagem 1, o  $E^*$  foi aproximadamente 270% mais baixo que o  $E^*$  do metal de base UNS S32750, para as amostras soldadas com os parâmetros de soldagem 2 e 3, o  $E^*$  foi aproximadamente 226% mais baixo que o  $E^*$  do metal de base UNS S32750.

Com relação ao Epite, com base nos resultados apresentados na Figura 81, é possível afirmar que foram significativas as alterações de valores para as amostras soldadas cicladas 5 vezes. Para as amostras soldadas com os parâmetros de soldagem 1, 2 e 3 o Epite foi aproximadamente 400% mais baixo que o Epite do metal de base UNS S32750.

Na Figura 82 pode-se observar a comparação de  $I_p$  (corrente de formação de pites) entre as amostras soldadas com os parâmetros de soldagem 1, 2 e 3 submetidas a 5 ciclos térmicos e o metal de base (aço UNS S32750).

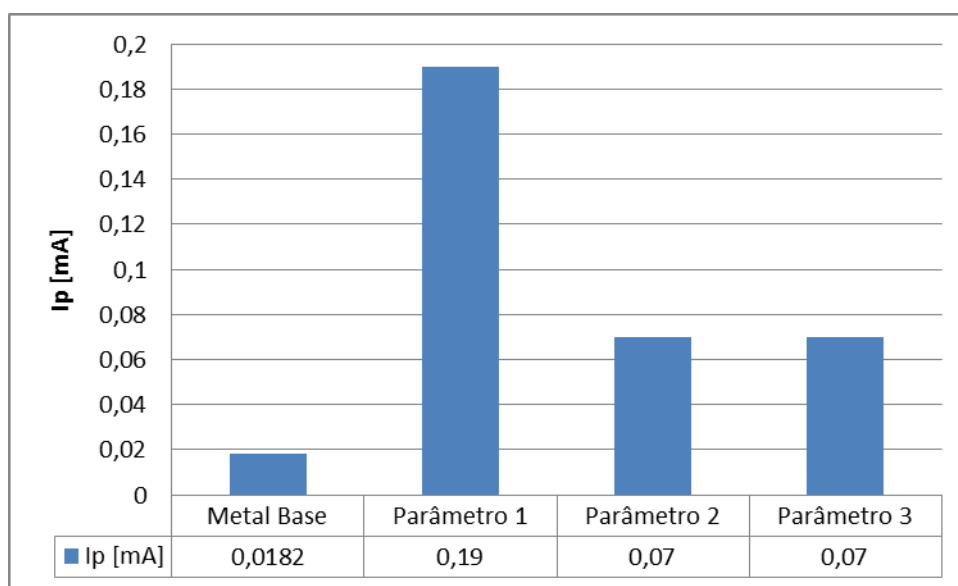


Figura 82 - Comparação de  $I_p$  (corrente de formação de pites) entre as amostras soldadas com os parâmetros de soldagem 1, 2 e 3 submetidas a 5 ciclos térmicos e o metal de base (aço UNS S32750).

Com base nos resultados apresentados na Figura 82 e analisando os desvios-padrão obtidos, é possível afirmar que o valor da corrente na formação dos pites ( $I_p$ ) foi aproximadamente 400% maior para amostras soldadas com os parâmetros 2 e 3 se comparadas com o valor da mesma grandeza para o metal de base. O valor da corrente de formação de pites ( $I_p$ ) das amostras soldadas com parâmetro 1 mostrou-se 1000% maior que o valor da  $I_p$  do metal de base.

Pelos valores de  $E^*$  apresentados, as amostras submetidas ao parâmetro de soldagem 2 estão num estado eletroquímico mais ativo e as amostras submetidas ao parâmetro de soldagem 2 e não cicladas ou cicladas 5 vezes apresentam maior tendência a corroer, em seguida vêm as amostras submetidas ao parâmetro de soldagem 2 e cicladas 1 vez.

Pelos valores de  $E_{pito}$  apresentados anteriormente, as amostras submetidas ao parâmetro de soldagem 2 estão num estado eletroquímico mais ativo. Os valores médios mostram que as amostras submetidas ao parâmetro de soldagem 2 e cicladas 1 vez ou cicladas 5 vezes apresentam maior tendência a corroer. Em seguida vêm as amostras submetidas ao parâmetro de soldagem 2 e não cicladas.

As amostras soldadas com parâmetros 1 e 2 não cicladas apresentam os mais baixos valores de  $I_p$ , porém, ainda mais altos que a  $I_p$  do metal base, o que significa que os mesmos tiveram a sua passivação original temporariamente preservada ao longo do processo de polarização e a menor taxa de corrosão enquanto passivos. As amostras soldadas com parâmetro 3 e não cicladas, soldadas com parâmetro 2 e cicladas 1 vez e soldadas com parâmetro 1 e cicladas 5 vezes mostram faixas de corrente bastante superiores às obtidas no metal de base e, com base nesse critério, muito menos resistentes à corrosão que as outras amostras analisadas e o metal de base.

É importante notar que os resultados do ensaio eletroquímico são oriundos de reações “instantâneas”, ou seja, registradas após poucos segundos de imersão da amostra na solução salina. De acordo com a literatura, a estrutura do aço inoxidável tende a se alterar com o tempo de contato com a solução. Além disso, as amostras de aço inoxidável UNS S32750 em contato com a solução salina, possuem características diferentes quanto ao tipo de óxido de cromo superficial.

## 6 CONCLUSÃO

Pelos estudos e experimentos realizados apurou-se os seguintes resultados:

- a) O aço soldado com aporte de 0,8 e 1,3 kJ/mm submetido a 5 ciclos térmicos e soldado com 3,4 kJ/mm na condição “como soldado”, apresenta, na ZTA, valores de dureza mais próximos ao MB entre as condições analisadas.
- b) O aço soldado com aportes de 0,8 e 3,4 kJ/mm e ciclado 5 vezes apresenta balanço ferrita/austenita semelhante ao do metal de base, bem como tamanho de grãos ferríticos e austeníticos também semelhante aos do metal de base.
- c) Apresenta resultados eletroquímicos mais próximos aos resultados do metal de base o aço soldado com aporte de 0,8 kJ/mm “como soldado”, soldado com 1,3 kJ/mm e ciclado 5 vezes e soldado com aporte de 3,4 kJ/mm e ciclado 1 vez.
- d) O aço soldado com aportes de 0,8 e 1,3 kJ/mm “como soldado” e soldado com 3,4 kJ/mm e ciclado 5 vezes apresenta, na ZTA, valores de dureza menos próximos aos do MB entre as condições analisadas.
- e) O aço soldado com aportes de 0,8 e 1,3 kJ/mm “como soldado” apresenta balanço ferrita/austenita menos semelhante ao balanço do metal de base, bem como tamanho de grãos ferríticos e austeníticos também pouco semelhante aos do metal de base.
- f) Apresenta resultados eletroquímicos menos próximos aos resultados do metal de base o aço soldado com 0,8 kJ/mm ciclado 5 vezes, soldado com 1,3 kJ/mm e ciclado 1 vez e soldado com aporte de 3,4 kJ/mm como soldado.

## **7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- a) Investigar o surgimento de diferentes tipos de corrosão, além da corrosão por pites no aço inoxidável superduplex UNS S32750.
- b) Documentar, através de aplicação de MEV, o surgimento da corrosão por pites ou outros processos de corrosão como a corrosão generalizada ou sob tensão do aço inoxidável superduplex UNS S32750.



## REFERÊNCIAS

- ANSELMO, N. et al. **Corrosion behavior of supermartensitic stainless steel in aerated and CO<sub>2</sub>-Saturated synthetic seawater**, Materials Science and Engineering A, v.428, p. 7379, 2006
- ASM HANDBOOK. **Metallography and Microstructures**. V. 9, p. 228-293.
- AUDOUARD, J. P. Corrosion performance of duplex stainless steels for kraft pulp digesters application. In: Conference Duplex Stainless Steel 97. **Proceedings**. The Netherlands, 1997. p. 565-72.
- BAESLACK, W; LIPPOLD, J.C. **Phase transformation behavior in duplex stainless steels weldments**. Metal construction. v.20, n.1, p.26R-31R, 1988.
- BERNHARDSSON, S. The corrosion resistance of duplex stainless steels. In: Conference Duplex Stainless Steels'91. **Proceedings**. Beaune Bourgogne, France, 1991. p. 185-210
- BONNEL, J. M.; PEASE, N. C.; ATAMERT, S. Welding superduplex stainless steels with flux-cored and metal cored wires. In: Stainless Steel Word 99 Conference. **Proceedings**. 1999, p. 219-36.
- BORSATO, K. S. **Caracterização microestrutural e de propriedades mecânicas de chapas espessas de aço inoxidável duplex UNS S31803, submetido a ciclos térmicos de soldagem**. 2001. Tese de doutorado, UFSC, Florianópolis.
- BRANDI, S.D. **Estudo da soldabilidade do aço inoxidável duplex DIN W. 1.4462 (UNS S31803)**. 1992. Tese de doutorado, USP, São Paulo.
- BRETT, A. M.; BRETT, C. M. **Eletroquímica, princípios, métodos e aplicações**. Coimbra: Almedina, 1996, p. 152.
- CALLISTER, Jr., W. D. **Materials Science and Engineering: an Introduction**. Department of Metallurgical engineering. University of Utah. 4<sup>th</sup> Ed. Salt Lake City, Utah, 1996 – Section 12.5.
- CHARLES, J. Why and Where duplex stainless steel. In: Conference Duplex Stainless steels 97. **Proceedings**. The Netherlands, 1997, p. 29-42.
- CHEN, C. L.; WU, C.W. **A new focus on overcoming the improvement failure**. Technovation 24 (2004). p.585-59
- COMBRADE, P; AUDOUARD, J. P. Duplex stainless steels and localized corrosion resistance. In: Conference duplex Stainless Steels'91. **Proceedings**. Beaune Bourgogne, France, 1991. p. 257-81.

CORTÉS, R.; VILLANUEVA, J.; PONCE, E.; ROJAS, M.; ROJAS, E. **Estúdio de la soldabilidad y corrosión de acero inoxidable AISI 904L con los agentes utilizados en la lixiviación del cobre**. Revista de la Facultad de Ingeniería. Universidade de Tarapacá, v12, Arica, Chile, dez 2004 p. 43-55.

DELBLANC BAUER, A.; LUNDELL, U.; ERIKSSON, H. Presentation of corrosion data for end-users. In: Conference Duplex Stainless Steel 97. **Proceedings**. The Netherlands, 1997. p. 573-83.

DEXTER, S. C. **Localized corrosion**. In Corrosion, Vol. 13, ASM International, p. 104, 1987.

DUTRA, P. C. B. F. L. **Oxidação electrocatalítica de hidratos de carbono utilizando complexos de metais de transição**. Braga: Biblioteca da Universidade do Minho, 2006, p. 29.

FLOREEN, S.; HAYDEN H.D. **The influence of austenite and ferrite on the mechanical properties of two phases stainless steel having microduplex structures**. **Trans ASM**. v.61, n.3, p.489-499, 1968.

FOLKHARD, E. **Welding Metalurgy of Stainless Steels**. Springer-Verlag Wien, New York, 1988.

FONTANA, M. G. **Corrosion engineering**. McGraw-Hill Book Company, p. 282, 1986.

FRUYTIER, D. J. A. Industrial experiences with duplex stainless steel related to their specific properties. In: conference Duplex Stainless Steels'91. **Proceedings**. Beaune Bourgogne, France, 1991. p. 497-509.

GALVELE, J. R. **Pitting corrosion**. (J. C. Scully, ed), p. 1 – 53. Treatise on Materials Science and Tchnology, V. 23. Academic Press., New York, 1983.

GENTIL, V. **Corrosão**. 4<sup>a</sup> edição. Rio de Janeiro: LTC, 2003, p. 115.

Girão, I. F. **Caracterização da resistência à corrosão por pite do aço UNS S31803 após soldagem**. Dissertação de Mestrado. Centro Universitário FEI. São Bernardo do Campo, 2008.

GLICKSTEIN, S. S. et al. Heat flow in welding. In: American Welding Society. **The Welding Handbook**. V. 1, 8<sup>a</sup> Ed., USA, 1987. Cap. 3, p. 65-87.

GRANJON, H. **Fundamentals of Welding Metallurgy**. Abinton Publishing, England, 1991.

GUNN, R.N. **Duplex stainless steels – Microstructures, properties and applications**. Woodhead Publishing, 1977, 204 p.

HEGER, J. J. 885°F Enbrittlement of ferritic Chromiun-Iron alloys. *Metal Prog.* 60, 1951 p. 55-61.

HEMMER, H.; GRONG. **A process model for the heat-affected zone microstructure evolution in duplex stainless steel weldments.** Part 1. The model. Metallurgical and Material Transactions A, v.30A, p.2915-2929, Nov. 1999.

HERBSLEB, G.; SCHWAAB, P. **Precipitation of intermetallic compounds, nitrides and carbides in AF 22 duplex steel and their influence on corrosion behavior in acids.** Conference at ASM, Int. Symp. on duplex austenitic-ferritic stainless steel, St. Louis, USA, 1982, published by American Soc. For Metals, Metals Park, Ohio 44073, catalog N 83-071074.

HILKS, J; BEKKERS; KAREL. **Welding Duplex stainless steels.** Welding Journal. v. 74, n. 11, p. 51-4, 1995.

HOCHMAN, J.; STAEHLE, R. W. **Stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement of iron base alloys.** NACE, Houston, Texas, In press, 1969.

ISAACS, H. S. et al. **Advances in localized corrosion,** NACE. Houston, Texas, 1990.

JOUBERT, J. M. **Crystal chemistry and calphad modeling of the sigma phase.** Progress in Materials Science 53, 2008. P. 528 -583.

LIMA, D. B. P. L. **Avaliação da soldabilidade do aço inoxidável superduplex UNS S32750.** Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Curitiba, 2006.

LIPPOLD, J.C.; VAROL, I.; BAESLACK III, W.A. **The influence of composition and microstructure on the HAZ toughness of duplex stainless steel at -20°C.**

LOPES, A. C.; **Avaliação da soldabilidade dos aços inoxidáveis ferríticos extra baixo intersticiais EBI/P44.** 2005. Dissertação de mestrado, UFPR, Curitiba, Paraná.

LULA, R.A. Stainless steel. **American Society for metals,** 1993, 173 p.

MAGNABOSCO, R. **Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 SAF 2205.** Tese (Doutorado em engenharia) – Departamento de Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade de São Paulo, 2001 p. 6-14.

MARTINS, M.; JULIANO, R. C. **Influência da temperatura de tratamento térmico na microestrutura do aço inoxidável superduplex ASTM A890/A890M grau.** 5ª Revista Fundação e Matérias Primas, Caderno técnico, Maio/Junho 2004.

MATEO, A; GIRONÈS, A.; KEICHEL, J.; LLANES, L.; AKDUT, N.; ANGLADA, M. **Cyclic deformation behavior of superduplex stainless steels.** Materials Science and Engineering A314, 2001 p. 176-185.

MATSUMOTO, H.; MINATOGAWA, J.; GALLEGU, J. **Influência da microestrutura na usinabilidade dos aços inoxidáveis AISI 630 com e sem adição de cálcio.** Revista Matéria, v. 10, n. 2, pp. 213 – 221, Junho de 2005.

NILSSON, J. O. **Super Duplex stainless steels**. Materials Science and Technology. v. 8, n. 8, p. 685-700, 1992.

PADILHA, A.F.; GUEDES, L.C. **Aços inoxidáveis austeníticos – microestrutura e propriedades**, Hemus Editora Ltda, 1994. 170 p.

PHILLIPS, N. S. L. **Phase transformation in cast superaustenitic stainless steel**. Dissertação de mestrado. Iowa, State University, 2006.

PISTOTIOUS, P. C. ; BURSTEIN, G. T. **Phil.Trans.** Roy. SOC. Lond. Series A, 341, 531, 1992.

POTGIETER, J. H.; CORTIE, M. B. **Determination of the microstructure and alloy element distribution in experimental duplex stainless steels**. Materials characterization v.26 1991 p. 155-165.

RAMANATHAN, L. V. **Corrosão e seu controle**. São Paulo: Hemus, 1995, p. 39.

RAYNOR, G. V.; RIVLIN, V. G. **Phase equilibrium in iron ternary alloys**. Institute of Metals, London, 1988 p. 316-332.

SANTOS, R. J.; BOLFARINI, C. **Controle da evolução microestrutural durante a solidificação de fundidos de aços inoxidáveis superduplex**. 12º CONAF – Congresso de Fundição. 2005 São Paulo.

SEDRIKS, A. J. **Corrosion of stainless steel**. John Wiley. New York, 1996. Cap 1.

SOLOMON, H. D.; DEVINE, T. M. **Duplex stainless steels – a tale of two phases**. In: Conference Duplex Stainless Steels 1994. Proceedings. Ohio, 1984, p. 693-757.

SOLONI, M. J. A. **Metalurgia del metal de soldadura**. CONEA – Comisión Nacional de Energia Atomica de Argentina, 1981.

SOUZA, S. A. **Ensaio mecânicos de materiais metálicos – Fundamentos teóricos e práticos**. 5 ed. Edgard Blücher. São Paulo, 1982.

TERASAKI, T.; GOOCH, T. G. **Prediction of cooling time for ferrite-austenite transformation in duplex stainless steel**. ISIJ international. v. 35, n. 10, p. 1272-76, 1995.

TIMERMAN, R; PALMA, J. **Ciência y técnica de la soldadura**. Tomo I. Ediciones Corosco, 1983.

WELLS, A. A. Heat flow in welding. **Welding Journal**, v. 31, n. 5, p. 263s-267s, 1952.

WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.